PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 9 — 1. Mai 1933 — Redaktionsschluß für Nr. 11 am 14. Mai 1933. — 34. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

F. Blank, Über die Mosaikstruktur der Kristalle. S. 353.

Originalmitteilungen:

J. Errera und H. Brasseur, Ionenpolarisation in Kristallen. S. 368.

R. Tomaschek und O. Deutschbein, Über die Fluoreszenz der reinen Salze der Seltenen Erden. S. 374.

E. Sienkiewicz, Über eine Fehlerquelle bei Kapazitätsmessungen mit empfindlichen Elektrometern. S. 376.

R. Schulze, Untersuchungen über den inneren lichtelektrischen Effekt an Metallen. S. 381.

J. Zahradníček, Notiz zur Messung des absoluten thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Flüssigkeiten. S. 386.

N. Gerasimov, Innere Reibung eines Gases und andere Fragen aus der Kinetischen Theorie. S. 387.

H. Maass, Mechanische Schwingungen von Hochspannungsfreileitungen. (Erwiderung auf die Bemerkungen von J. Grunow zu meiner Arbeit obigen Titels.) S. 389.

Besprechungen:

M. Born, Optik. Ein Lehrbuch der Elektromagnetischen Lichttheorie. S. 390.

H. Dörrie, Triumph der Mathematik. S. 391.

K. H. Meyer u. H. Mark, Der Aufbau hochpolymerer organischer Naturstoffe. S. 391.

M. Polanyi, Atomic Reactions. S. 391.

R. Robinson, Versuch einer Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen. S. 391.

C. P. Smyth, Dielectric Constant and Molecular Structure. S. 392.

S. Stransky, Die Struktur der Atomkerne. S. 392.

Nachtrag zum Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1933. S. 392

Personalien. S. 392.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Über die Mosaikstruktur der Kristalle.

Von F. Blank.

Inhaltsübersicht.

1. Einleitung.
2. Experimentelle Arbeiten über die Äußerungen der Mosaikstruktur.
   a) Mikroskopische Untersuchungen.
   b) Magnetische Untersuchungen.
   c) Elektrische Untersuchungen.
   d) Thermische Untersuchungen.
3. a) Einfluß der Mosaikstruktur auf die absolute Wellenlängebestimmung der Röntgenstrahlen mit Kristallen.
   b) Interferenzerscheinungen.
4. Theoretische Arbeiten. Sekundär- und Mosaikstruktur.
5. Literaturverzeichnis.

1. Einleitung.

Die Untersuchung der physikalischen Kristalleigenschaften hat bekanntlich gezeigt, daß einige von ihnen offenbar nicht ausreichend durch die Gittertheorie beschrieben werden können. Das Bestreben, diese Unstimmigkeiten auf eine gemeinsame Ursache zurückzuführen, veranlaßte Griffith, Darwin, Smekal u. a. Unregelmäßigkeiten im Kristallbau anzunehmen, deren Ursache weniger systematischer als zufälliger Art war. Zwicky hat dann mit dem von ihm geprägten Begriff der Sekundärstruktur den Gedanken einer periodisch wiederkehrenden Abweichung kristallgeometrischer Art eingeführt und diese als eine Fundamentaleigenschaft des Kristalls gekennzeichnet. Allgemein gesprochen soll die Natur dieser Abweichung darin bestehen, daß höhere, aus sehr vielen Atomen in gittergeometrischer Anordnung bestehende Einheiten so aneinander gefügt sind, daß die „Fugen" einen anderen molekularen Aufbau besitzen als die Einheiten. Dieses Bild des Realkristalls ist in den letzten Jahren der Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen gewesen. Es ist der Zweck dieses Berichtes, die bisherigen Ergebnisse dieser Untersuchungen in übersichtlicher Weise zusammenzustellen.

Ursprünglich stammt die Bezeichnung „Mosaikkristall" von Ewald und Darwin (1), die zur Erklärung der bei vielen Kristallen beobachteten anormalen Intensitäten bei der Röntgenstrahlenreflexion die Annahme machten, daß die Mosaikbausteine gegeneinander in statistischer Verteilung um kleine Winkel gedreht sind. Über die sonstige Beschaffenheit dieser Art von Mosaikbausteinen und ihre Entstehungsursache kann aber weiter nichts geschlossen werden, und damit wird ihre Existenz wohl auf die zufälligen Entstehungsbedingungen der Kristalle zurückgeführt. Erst nach Einführung des Gedankens

einer Sekundärstruktur wurden von Zwicky, Evjen, Goetz, Bitter, Straumanis u. a. theoretisch und experimentell Untersuchungen angestellt, die im weitesten Sinne die oben dargestellte Auffassung einer Sekundär- und Mosaikstruktur zur Grundlage haben. Wir berichten in den folgenden drei Abschnitten zunächst über die Experimente von Goetz und Mitarbeitern, sodann über einige damit verwandte Arbeiten anderer Autoren und schließlich über Zwickys theoretische Untersuchungen.

2. Experimentelle Arbeiten über die Äußerungen der Mosaikstruktur.

a) Mikroskopische Untersuchungen.

Die ersten Versuche galten der direkten Sichtbarmachung der Mosaikstruktur. Schon vor deren systematischer Erforschung durch die oben erwähnten Forscher waren vereinzelt Beobachtungen gemacht worden, die auf die Existenz einer direkt optisch wahrnehmbaren Mosaikstruktur schließen lassen. Hierher gehören u. a. die ultramikroskopischen Untersuchungen Traubes (2) über die Auflösung von Kristallen. Er konnte feststellen, daß gewisse nichtmetallische Kristalle vor dem Übergang in die molekulardisperse Lösung einen Zerfall in Teilchen ultramikroskopischer Größe zeigen, die auf diese Weise ihr Vorhandensein auch schon im ungelösten Kristall wahrscheinlich machen.

Nachdem Goetz in Gemeinschaft mit Hasler (3) eine neue Methode zur Herstellung hinreichend großer Metallkristalle ausgearbeitet hatte, wurde der Versuch unternommen (4), durch geeignete mikroskopische Beobachtungen die Existenz der Mosaikstruktur an diesen Kristallen zu erweisen. Als Material diente Wismut, dessen hexagonale Kristalle eine vollkommene Spaltbarkeit nach einer (111)-Fläche besitzen. Bei der mikroskopischen Betrachtung einer solchen frisch hergestellten Spaltfläche mit hochauflösendem Objektiv wurde ein angenähert vollkommenes, regelmäßiges Netzwerk von feinen, einander unter 60° schneidenden Linien beobachtet, die nicht mit anderen bekannten und gleichfalls beobachteten Erscheinungen (wie Zwillingsbildung und Spaltungsfehler) identifiziert werden konnten (Fig. 1). Um die Seitenlänge der so gebildeten gleichseitigen Dreiecke mikroskopisch auszumessen, schlug Goetz folgenden Weg ein. Der kleinste genau meßbare Abstand zweier Linien wurde geteilt und ein Netzwerk gleichseitiger Dreiecke mit diesen Seitenlängen aufgezeichnet (Fig. 2). Dieses Bild wurde in das mikroskopische Gesichtsfeld projiziert, so daß die gezeichneten Linien sich mit denen des Kristalls deckten. Die Tatsache, daß schon die geringste Verschiebung der beiden Netzwerke gegeneinander im Mikroskop sehr genau beobachtet werden konnte, ermöglichte eine Ausmessung des kleinsten Identitätsabstandes, indem der Kristall mittels eines

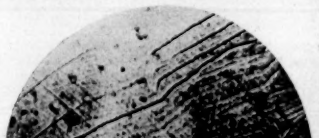


Fig. 1.

Mikrometers gegen das projizierte Netzwerk bis zu abermaliger Deckung verschoben wurde. Auf diese Weise erhielt Goetz für die Länge der kleinsten Dreieckseite den Wert $1{,}3 \pm 0{,}15\,\mu$. Der Nachweis, daß dies tatsächlich der kleinste Abstand ist, wurde durch die Beobachtung erbracht, daß am Kristall keine Linie auftrat, die nicht durch die Zeichnung vorausgesagt war. Denn eine solche entspräche einem noch kleineren

Fig. 2.

Abstand. Da der kleinste in der verwendeten Anordnung auflösbare Abstand etwa fünfmal kleiner war als obiger Wert für die minimale Dreieckseite, ist die Möglichkeit, daß ein Netzwerk mit kleineren Abständen unterhalb der Auflösungsgrenze existiert, sehr unwahrscheinlich.

Die gleiche Beobachtung konnte an anderen *Bi*-Kristallen ohne Rücksicht auf Vollkommenheit, Reinheit und Herstellungsbedingungen gemacht werden. Schließlich führte auch die Ausmessung von Ätzfiguren zu dem obigen Kleinstwert für deren Seitenlängen. Auf Grund dieser Beobachtungen gelangte Goetz zu dem Schluß, daß ein *Bi*-Kristall aus untereinander gleichen Blöcken bestimmter Größe besteht, die, parallel aneinander gelegt, durch Gebiete anderer physikalischer Eigenschaften, etwa die Linien im Mikroskop[1]), miteinander verbunden sind. Dieser experimentelle Befund entspricht also durchaus der einleitend erwähnten Vorstellung des Mosaikkristalls. In diesem Sinne kann also die Untersuchung von Goetz als direkter experimenteller Nachweis der Mosaikstruktur gelten. Ähnliche Beobachtungen sind von Straumanis bei der Tiefenmessung von Verdampfungsfiguren an der Basisfläche von *Zn*-Einkristallen gemacht worden. Die Dicke der Elementarschicht nach (0001) wurde von ihm mit 0,8 μ bestimmt, was in dieselbe Größenordnung wie die der *Bi*-Kristalle fällt [0,56 μ nach (111)].

Von besonderem Interesse war hierbei die Frage, wodurch sich die Beschaffenheit der Blockbegrenzungen vom Inneren der Blöcke, das natürlich den aus der Röntgenanalyse bekannten Aufbau zeigen muß, unterscheidet. Denn die Kenntnis der Natur der Begrenzungen ließe den Einfluß der Mosaikstruktur auf andere Kristalleigenschaften voraussagen und könnte wohl auch die Entstehungsursachen der Blöcke erklären. Von den Untersuchungen, die vornehmlich dieser Frage der Blockgrenzen gewidmet sind, sollen zunächst die mikroskopischen Beobachtungen von Goetz (4) über die Entstehung der Ätzfiguren (Fig. 3) an *Bi*-Kristallen erwähnt werden. Aus dem Umstand, daß jede Ätzpyramide stets vom Inneren eines Blocks ihren Ausgang nimmt, könnte nach Goetz geschlossen werden, daß eine chemische Affinitätsdifferenz über dem Block existiert, die vermutlich durch eine Änderung der Gittergeometrie an den den Blockgrenzen benachbarten (dekristallisierten) Gebieten verursacht ist. In noch unveröffentlichten Versuchen konnte Goetz zeigen, wie sich der Ätzvorgang in der einzelnen Ätzfigur abspielt.

Fig. 3.

Die isolierte Spaltfläche wurde in einer elektrolytischen Zelle zur Anode gemacht und während des Versuches mit einem kräftigen Strom eines stark verdünnten Elektrolyten überspült. Mit Vertikalilluminator und Wasserimmersion wurde der Ätzvorgang beobachtet und die lokalen Reaktionsgeschwindigkeiten mikrokinematographisch verfolgt. Es konnte so bestimmt werden, daß die elektrochemische Potentialdifferenz zwischen Blockinnern und Blockgrenze zwischen 0,1 und 1 mV liegt, und damit in der Größenordnung des von der Zwickyschen Theorie geforderten Potentialsprunges ist.

Eine weitere Frage, die Gegenstand eingehender Untersuchungen war, ist die nach der kristallographischen Begrenzung der Blöcke. Daß bei Kristallen wie *Zn*, *Sb*, *Bi*, *As* die Basisfläche [(0001) bzw. (111)] eine solche Begrenzung bildet, geht aus der Geometrie der atomaren Bindung sowohl als aus den physikalischen Eigenschaften des Kristalls hervor. Wesentlich schwieriger ist es aber, die anderen Blockgrenzen zu finden. Für ganz reines *Bi* hat Goetz es wahrscheinlich gemacht, daß die (100)-Flächen (Wachstumsflächen) zusammen mit den Flächen sekundärer Spaltbarkeit (111) solche Grenzen bilden, es konnte jedoch ebenso gezeigt werden, daß neue Flächen auftreten, sobald Fremdatome

1) Eine Erklärung, wie sich diese, nach allen anderen Erfahrungen nur wenige Atomabstände betragende Begrenzungsschicht mikroskopisch bemerkbar machen soll, kann in dem Umstand gesucht werden, daß das optische Reflexionsvermögen der „dekristallisierten" (s. u.) Blockgrenzen von dem des idealen Kristallteils abweicht. Solche periodisch wiederkehrenden Unterschiede sind auch noch sichtbar (wenn auch nicht größengetreu), wenn die Gebiete unterhalb der Auflösungsgrenze der Mikroskopoptik liegen.

elektropositiver und elektronegativer Art in kleinen Konzentrationen eingelagert sind (s. u.). Es scheint daher durchaus sicher, daß bei dem Aufbau und in der Struktur der Grenzen Fremdatome in hervorragender Weise beteiligt sind (Adsorptionsmischkristall). Die Ähnlichkeit dieser Resultate mit den Untersuchungen von Straumanis (5) über die periodische Adsorption von Verunreinigungen scheint aber nur äußerlich zu sein, denn in letzteren Beobachtungen handelt es sich um isomorphe Beimengungen ($Zn + Cd$), und die gefundenen Abstände der Abscheidungsgrenzen sind etwa 10^3fach größer, d. h. wahrscheinlich durch periodische Konzentrationsänderungen während des Wachstumsprozesses verursacht.

Der Leitgedanke der nun folgenden drei Gruppen von Untersuchungen war der, gewisse Kristalleigenschaften, bei denen man einen Einfluß der Mosaikstruktur vermuten konnte, systematisch zu verfolgen. Richtunggebend waren hierbei die Folgerungen der Zwickyschen Theorie, die einen Zusammenhang zwischen der Sekundärstruktur und den „strukturabhängigen" Eigenschaften postulierte, während das ungestörte Gitter – die Primärstruktur – die „strukturunabhängigen" Eigenschaften bedingt.

b) Magnetische Untersuchungen.

Besonders wichtig erscheinen in dieser Hinsicht die eingehenden Experimente von Goetz und Mitarbeitern über das Verhalten der diamagnetischen Anisotropie von *Bi*- und Graphit-Kristallen und der Magnetostriktion an *Bi*-Kristallen. Zunächst unternahm Focke (6) eine genaue Bestimmung der magnetischen Suszeptibilitäten von reinsten, nach der Goetzschen Methode hergestellten *Bi*-Kristallen parallel und senkrecht zur kristallographischen Hauptachse. Er fand für alle Richtungen senkrecht zur Hauptachse Konstanz der spezifischen Suszeptibilität mit dem Werte $\chi_\perp = -1{,}487 \times 10^{-6}$ (χ_{max}), in der Richtung der Hauptachse den Wert $\chi_\parallel = -1{,}046 \times 10^{-1}$ (χ_{min}). Also ist das Verhältnis $\chi_\perp/\chi_\parallel = 1{,}425$ für diese reinsten Kristalle. Es zeigte sich nun, (7), (8), daß dieses Verhältnis schon durch die geringsten Beimengungen von Fremdatomen in außerordentlich starker Weise verändert wird. Im einzelnen wurden folgende Feststellungen gemacht. Die Anwesenheit von Fremdatomen beeinflußt die magnetischen Eigenschaften nur, wenn die Fremdatome in feste Lösung übergehen, nicht aber, wenn sie als heterogene Substanzen mechanisch eingeschlossen werden. Auch die Beifügung eines löslichen Metalls hat nur unterhalb der Lösungsgrenze einen merklichen Einfluß auf die magnetische Suszeptibilität, oberhalb dieser Grenze entstehende zweiphasige Mischungen sind nur volumenproportional von Einfluß.

Als Fremdatome wurden systematisch die rechten und linken Nachbarn des *Bi* im periodischen System untersucht mit Ausnahme des unzugänglichen *Po* (s. Tab. I). Da alle Nachbarn wenn auch z. T. sehr beschränkte Löslichkeitsbereiche auf der *Bi*-Seite besitzen, so eignen sie sich für diese Untersuchungen ausgezeichnet.

Tabelle I.

$\frac{32}{Ge}$	$\frac{33}{As}$	$\frac{34}{Se}$
$\frac{50}{Sn}$	$\frac{51}{Sb}$	$\frac{52}{Te}$
$\frac{82}{Pb}$	$\frac{83}{Bi}$	$\frac{84}{Po}$

Die Wirkung der elektropositiven Zusätze (Sn und Pb) auf die Anisotropie – $\chi_\parallel/\chi_\perp$ – und auf deren Temperaturabhängigkeit ist in Fig. 4a ersichtlich. Die Anisotropie wird sehr

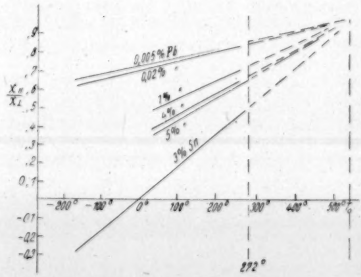


Fig. 4a. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Suszeptibilitäten von Wismutkristallen mit Fremdmetallzusätzen. Schmelzpunkt des *Bi* 272° C.

$$\chi_\parallel/\chi_\perp = R_0 - \beta(T_0 - T).$$

stark erhöht. $\chi_\parallel/\chi_\perp$ erreicht sogar bei einem mit Sn gesättigten Kristall bei – 3° C den Wert 0, da beim Übergang in den paramagnetischen Zustand $\chi_\parallel$ Null wird, während $\chi_\perp$ negativ bleibt. Bei noch tieferen Temperaturen wird ein solcher Kristall paramagnetisch in der einen und diamagnetisch in der anderen Richtung. Dieser Effekt ist wohl der erste bekannte Fall eines temperaturbedingten Metamagnetismus.

Für das Problem der Mosaikstruktur erscheint nun folgende Frage wichtig: wie groß ist die Wirkungssphäre eines im Kristall eingelagerten Fremdatoms? Fig. 4b stellt daher die Abhängigkeit der reziproken Anisotropie von der Atomkonzentration der Einlagerung dar, und zwar für Zimmertemperatur und siedenden

Sauerstoff (gestrichelt bzw. ausgezogen). Da Konzentrationen unterhalb 0,3 Proz. besonderes Interesse erfordern, ist in der rechten oberen Ecke dasselbe Diagramm vergrößert gezeichnet.

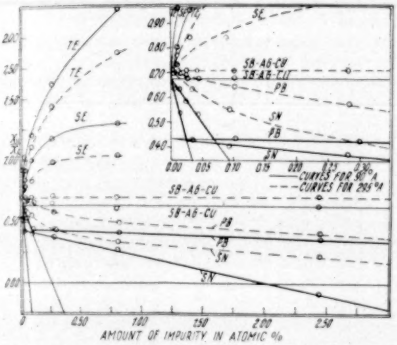


Fig. 4b.

Für tiefe Temperaturen zeigt sich, daß elektropositive Fremdatome eine bestimmte Konzentration besitzen, oberhalb deren der spezifische Einfluß auf die Anisotropie sprunghaft kleiner wird. Diese Sättigungskonzentration liegt für *Sn* bei 1:4200, für *Pb* bei etwa 1:1000, d. h. *Sn* ist etwa 4,5fach einflußreicher als *Pb*.

Es ist bemerkenswert, daß die korrespondierenden elektronegativen Beimengungen fast genau den spiegelbildlichen Einfluß aufweisen: die Anisotropie wird bei kleinen Konzentrationen um fast denselben Wert herabgesetzt als sie durch die elektropositive Beimengung heraufgesetzt wurde. Allerdings konnte aus Mangel an Beobachtungsmaterial bisher ein Knick in der Konzentrationskurve noch nicht sicher festgestellt werden, er ist aber durch die letzten Untersuchungen sehr wahrscheinlich geworden.

Getrennte Messungen für $\chi_{\parallel}$ und $\chi_{\perp}$ ergeben das Resultat, daß elektropositive Fremdatome den Knick nur für $\chi_{\perp}$ aufweisen, während $\chi_{\parallel}$ kontinuierlich abfällt. Genau das Umgekehrte trifft für elektronegative zu. Es scheint somit bewiesen zu sein, daß es sich um eine polare Einlagerung im Kristall handelt, die einem statistischen Volumeneffekt widerspricht, der wohl auch im Hinblick auf die Größe der Wirkungssphären der Fremdatome unwahrscheinlich ist, z. B. ergäbe sich für *Sn* ein Radius von $\sqrt[3]{4200} = 16$ Atomabständen in jeder Richtung. Es erscheint daher nach Goetz einleuchtend, daß diese Effekte einer Anhäufung der Fremdatome in diskreten Schichten, den Begrenzungen der Mosaikblöcke, zugeschrieben werden können. Denn die Röntgenanalyse zeigte keinerlei Änderung der Gitterkonstante infolge des Zinnzusatzes unterhalb der Sättigungsgrenze an.

Die magnetische Wirksamkeit dieser aus Fremdatomen bestehenden Blockgrenzen würde nach Goetz darin bestehen, daß diese als Potentialschwellen die für den Diamagnetismus maßgeblichen großen freien Weglängen der Metallelektronen einschränken und somit einen Abfall des Diamagnetismus bewirken. Auch ist zu erwarten, daß dann die elektrische Leitfähigkeit der Kristalle aus demselben Grund eine ähnliche Abhängigkeit zeigt wie der Diamagnetismus. Beobachtungen von Honda und noch unveröffentlichte Messungen von Goetz und Mitarbeitern scheinen dies zu bestätigen.

In welchem Umfang die Auffassung der Adsorption von Fremdatomen an der inneren Oberfläche von Kristallen im Einklang mit der Theorie steht bzw. von ihr postuliert wurde (Smekal, Zwicky) ist im 2. Teil behandelt. Bezüglich der kristalldiamagnetischen Versuche sei folgender Befund betont: Für die Annahme der Adsorption der „gelösten" Fremdatome in den Blockgrenzen spricht die Tatsache, daß die Konzentrationen im Sättigungsgebiet größenordnungsmäßig mit denjenigen zusammenfallen, die zur monomolekularen Bedeckung der Blockgrenzflächen erforderlich sind, wenn der von Goetz gemessene Blockparameter eingeführt wird. Da die Besetzungsdichte der Grenzflächen entsprechend ihrer kristallographischen Ordnung verschieden ist, so besteht ein Potential zwischen z. B. (111) und (100), so daß die Adsorptionsaffinität für elektropositive und elektronegative Fremdatome in verschiedenen Richtungen verschieden sein muß. Daher erscheint die polare Einlagerung von Fremdatomen mit angenähert gleichem Atomradius aber verschiedener Valenz (*Ge* — *Se*; *Sn* — *Te*) plausibel.

In nahem Zusammenhang mit den Vorgängen des Kristalldiamagnetismus steht eine ebenfalls noch unveröffentlichte Untersuchung (49) über die Magnetostriktion von *Bi*-Einkristallen, die im Gegensatz zu den Messungen von Kapitza (50) in dem stationären Feld eines Solenoids (4000 Amp., 125 Volt) gemessen wurde. Der Zusatz von Fremdatomen verursacht Änderungen in der Magnetostriktion, die nicht durch die Suszeptibilitätsänderungen erklärt werden können, sondern auf eine Änderung der Elastizitätsmoduli im Magnetfeld hinweisen, die durch kleine Konzentrationen von Fremdatomen sehr stark beeinflußt werden. Interessant ist die Feststellung, daß der spezifische Einfluß von *Pb* ein Fünftel bis ein Viertel des Wertes für Zinn ist, d. h. daß das gleiche Verhältnis zwischen diesen

Fremdmetallen besteht wie beim Kristalldiamagnetismus.

Eine weitere Arbeit von Goetz, Focke und Faeßler (9) über die magnetische Anisotropie künstlicher Graphitkristalle führte zu ähnlichen Ergebnissen. Hierbei sind zunächst zwei neue Methoden zur Herstellung solcher Kristalle von Interesse.

Die erste umgeht die Schwierigkeit, massive Kristalle von Graphit herzustellen, die durch den hohen Dampfdruck beim Schmelzpunkt bedingt ist. Deshalb schlugen Goetz, Focke und Faeßler folgenden Weg ein. Besonders gereinigte, gepulverte Schuppen natürlichen Graphits wurden in einer Lösung von Damarharz in Benzol suspendiert und diese Suspension in ein starkes Magnetfeld gebracht. Infolge der hohen diamagnetischen Anisotropie des Graphits tritt eine Ausrichtung der Kriställchen ein, so daß sich die kristallographische Hauptachse (Richtung der größten diamagnetischen Suszeptibilität) senkrecht zur Feldrichtung einstellt. Durch geeignete Behandlung (Rotieren im Magnetfeld) können dann die Kriställchen auch hinsichtlich der zur Achse senkrechten Richtungen parallel gemacht werden. Man erhält so nach dem Verdampfen des Lösungsmittels große künstliche Graphit-„Kristalle", an denen das magnetische Verhalten leicht studiert werden kann. Die vorläufigen Messungen der magnetischen Anisotropie an solchen „Kristallen" ergaben für den Wert $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$ eine starke Abhängigkeit von dem Reinheitsgrad des verwendeten Graphits. Während ein mit Quarz verunreinigter Graphit für $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$ den Wert 4 ergab, konnte nach Entfernung des Quarzes ein Anwachsen auf 18 gemessen werden. Wahrscheinlich liegt der wahre Wert noch höher. Es ergibt sich also im Zusammenhang mit dem oben Gesagten eine völlige Analogie zum *Bi*. —

Die andere von Goetz angegebene und von Faeßler ausgearbeitete Methode besteht darin, daß das (anisotrope) Kristallmaterial (*As*, *Sb*, *Bi*, Graphit usw.) mechanisch zerkleinert wird und durch fraktionierte Sedimentation in Mengen gleicher Teilchengröße getrennt wird. Diese Pulver werden in konzentrierter, flüssig gehaltener Agar- oder Gelatinelösung suspendiert und in ein Magnetfeld gebracht. Hier richten sich die Teilchen parallel zueinander und werden durch Erstarren der Gelatine in ihrer Lage fixiert. Es ist somit ein „Kolloideinkristall" entstanden, dessen z. B. magnetische Eigenschaften wie an einem massiven Einkristall bestimmt werden können. Der Unterschied gegenüber dem Massivkristall ist jedoch der, daß Kristallbereiche bekannter Größe gegeneinander abgegrenzt sind. Sind daher gewisse physikalische Eigenschaften, z. B. der Kristalldiamagnetismus, an große Elementarbereiche (Blöcke) im Kristall gebunden, so ist zu erwarten, daß diese Eigenschaften eine Funktion der Teilchengröße werden, sobald letztere in die Nähe der Blockgröße kommt oder diese unterschreitet. Die (noch unveröffentlichten) Untersuchungen von Faeßler haben nun tatsächlich ergeben, daß sowohl bei Graphit als auch bei *Sb* und *Bi* die Größenabhängigkeit plötzlich bei Teilchengrößen $1-2\,\mu$ einsetzt, d. h. daß zur Existenz des Kristalldiamagnetismus Bereiche notwendig sind, die von der Größe der Mosaikblöcke sind. Ähnliche Untersuchungen an ungeordnetem Material wurden bereits früher von Vaidyanathan (10), Rao (11) und Matuhr und Varma (12) ausgeführt, jedoch mit widersprechenden Resultaten, insbesondere bezüglich des Einflusses der Adsorptioneffekte an den Teilchenoberflächen, Schwierigkeiten, die in den Versuchen von Goetz und Faeßler vermieden sind.

Goetz vermutet, daß die Blockgrenzen durch eine Schicht gebildet werden, die sich bezüglich der Atomanordnung vom Idealkristall unterscheidet (d. h. im gewissen Sinn amorph ist) und deren Reichweite in die benachbarten Idealgebiete sowohl eine Funktion der Art und Konzentration als auch der Temperatur ist (Grad der Dekristallisation). Eine eindeutige experimentelle Entscheidung der Frage, ob die Fremdatome primär die Bildung der Mosaikblöcke bewirken oder ob sie nur sekundär an deren Begrenzungen eingelagert werden, ist aber bisher noch nicht erbracht, obgleich der Befund, daß durch Einlagerung der Mosaikparameter mikroskopisch meßbar nicht geändert werden kann, zugunsten der ersten Annahme zu sprechen scheint, ebenso wie die von Zwicky betonte Tatsache, daß mit zunehmendem Reinheitsgrad die Werte für Gleitfestigkeit usw. sich immer weiter von dem für den Idealkristall errechneten entfernen. Sollte dagegen die zweite Annahme richtig sein, dann wäre die Mosaikstruktur ein fundamentaler Bestandteil der Kristallphysik nur dann, wenn es sich als prinzipiell unmöglich erweisen sollte, Kristalle mit dem erforderlichen Reinheitsgrad herzustellen. Wir können versuchen, aus dem gemessenen Wert für die Größe der Blöcke unter sehr vereinfachenden Annahmen die für das Auftreten der Mosaikstruktur notwendige Konzentration der Fremdatome im Kristall zu berechnen. Angenommen, es ist etwa im *Bi*-Kristall größenordnungsmäßig eine einatomige Schicht zur Bildung einer Blockgrenze nötig, so gelangt man etwa zur Atomkonzentration 1×10^{-3}, für Fremdatome von nahe gleichem Atomgewicht wie Wismut also 0,1 Gewichtsprozent. Diese Zahl, genommen als Gesamtwert der im Kristall enthaltenen Verunreinigungen liegt wohl noch

sicher innerhalb der Grenzen, bis zu denen man eine Substanz rein herstellen kann. Obgleich es möglich ist, reinere Substanzen zu erhalten, so widerspricht diese Tatsache nicht unbedingt der geschilderten Auffassung, denn erstens scheint aus den diamagnetischen Messungen hervorzugehen, daß eine vollständige monomolekulare Besetzung der Schichten nicht notwendig ist, um erhebliche Störungen zu erzielen, zweitens muß die Geometrie der Besetzung eine große Rolle spielen (z. B. *Sn* und *Pb* in *Bi*) und schließlich ist bekannt, daß Gase in allen Metallen in hohem Grade löslich sind, die solche Schichten besetzen können und der chemischen wie der spektroskopischen Analyse meist unzugänglich sind.

Wir werden gewisse Anhaltspunkte dafür erhalten, daß die Kristallblöcke schon in der flüssigen Phase existieren, so daß auch die zweite Möglichkeit, nämlich daß die Fremdatome nur sekundär an den Blockbegrenzungen abgelagert werden, in Betracht gezogen werden muß.

In einer Untersuchung „Über die mechanischen und magnetischen Faktoren, welche die Orientierung und Beschaffenheit von *Bi*-Kristallen beeinflussen" entwickelte Goetz (13), (14) zunächst eine Methode, die gestattet, die Entstehungszone des Kristalls einem starken homogenen Magnetfeld (etwa 20000 Gauß) auszusetzen. Die Kristalle entstehen aus der Schmelze, entweder mittels Impfung durch einen Mutterkristall oder vollkommen unbeeinflußt. Eine systematische Untersuchung der Bedingungen, unter denen der Mutterkristall seine Orientierung auf den entstehenden überträgt, ergab, daß man schon im flüssigen Zustand die Existenz kleiner Kristalleinheiten annehmen muß. Dies konnte aus folgenden Experimenten erschlossen werden. Durch geringe mechanische Beanspruchung erreicht man bekanntlich eine teilweise „Umklappung" des *Bi*-Kristalls in die Zwillingslage. Besaß die Impffläche des Mutterkristalls eine solche Zwillingsbildung, dann wuchs auch der neuentstehende Kristall in dieser Orientierung, besaß sie keine, dann zeigte er auch die Normallage. Goetz brachte nun den Impfkristall soweit zum Schmelzen, als seine lokale Zwillingsbildung reichte, jedoch nur wenige Grade über den Schmelzpunkt, so daß also eigentlich ein Impfkristall in normaler Lage vorhanden war. Und dann konnte er beobachten, daß der entstehende Kristall trotzdem die Zwillingslage einnahm. Es muß sich also noch im flüssigen Zustand die Orientierung weiter erhalten haben, und man wird annehmen können, daß dies auf die Existenz der in ihrer Orientierung verbleibenden Kristallblöckchen auch noch wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes zurückzuführen ist. Infolge der schon oben besprochenen magnetischen Anisotropie des *Bi*-Kristalls ist es, wie schon aus älteren Experimenten bekannt, möglich, einem im Magnetfeld entstehenden Kristallhaufwerk eine Vorzugsrichtung der kristallographischen Achsen zu geben. Dies ist auch nach Goetz bei einem unbeeinflußt entstehenden einzelnen Kristall der Fall. Hingegen hat bei Anwendung eines Impfkristalles das Magnetfeld keinen Einfluß auf die Orientierung, die Richtwirkung des Mutterkristalles ist also beträchtlich größer als die des Magnetfeldes.

Auch aus den Messungen von Soroos (15) über das Verhalten der Thermokraft von *Bi*-Kristallen (gegenüber einem Bezugsmetall) in der Umgebung des Schmelzpunktes scheint zu folgen, daß noch bis 8° C oberhalb des Schmelzpunktes ein Übergangsgebiet, vielleicht eine Blockphase existiert. Denn die Thermokraft zeigt dort keine Unstetigkeit, sondern ein Gebiet kontinuierlichen Abfalls bis zum konstanten Wert der Flüssigkeit[1]).

Im Anschluß an die magnetischen Untersuchungen von Goetz und seinen Mitarbeitern sollen auch die von Bitter kurz erwähnt werden.

Bitter (16), (17), (18) macht den Versuch, die Gebiete der spontanen Magnetisierung in der Weißschen Theorie des Ferromagnetismus mit den Mosaikblöcken zu identifizieren. Dabei gelangt er zu einer Abschätzung der Größe dieser Gebiete, die etwa 10^5 Atome ergibt. Ferner (19), (20) werden aus Experimenten über die Anordnung von ferromagnetischem Pulver an der Oberfläche ferromagnetischer Kristalle mit und ohne Magnetfeld Schlüsse auf die Existenz der Blockstruktur gezogen.

c) Elektrische Untersuchungen.

Die bisherigen Beobachtungen, die mit dem Einfluß der Mosaikstruktur auf die elektrischen Eigenschaften der Kristalle in Verbindung gebracht worden sind, betreffen den thermoelektrischen Effekt und die elektrische Leitfähigkeit von *Bi*-Kristallen, deren Verhalten nunmehr schon in mehrfacher Hinsicht bekannt ist. Goetz ging dabei von der Überlegung aus, daß durch ein während der Entstehung des Kristalls angelegtes Magnetfeld vielleicht in dieser Hinsicht die Beschaffenheit der Mosaikstruktur willkürlich

1) Ob dieser Erscheinungskomplex durch ein „Überleben" der Blockeinheiten eines möglicherweise aus Verunreinigungen gebildeten Kristallgitters oder durch andere Vorgänge beim Schmelzen erklärt werden kann, ist noch nicht entschieden. Bisher haben Röntgenaufnahmen von Schmelzen keine Stütze für die Existenz von Kristalleinheiten geben können.

beeinflußt werden könnte. So ist eine Untersuchung von Goetz und Hasler (21) der Frage gewidmet, ob zwischen zwei Teilen eines *Bi*-Kristalles, von denen der eine innerhalb, der andere außerhalb eines Magnetfeldes entstanden ist, eine thermoelektrische Spannung erzeugt werden kann. Hierzu war es zunächst nötig, eine Methode zu entwickeln, um den Kristall ohne mechanische Beanspruchung und in möglichst kleinen Gebieten thermoelektrisch abzutasten. Mit Hilfe eines solchen Apparates — Thermoanalysator genannt — konnte an genügend sorgfältig ohne Magnetfeld hergestellten Kristallen keinerlei thermoelektrischer Effekt zwischen zwei Punkten bis zu einer Entfernung von etwa 0,1 mm gefunden werden. Wohl aber zeigte sich an plastisch deformierten Stellen des Kristalls eine beträchtliche elektromotorische Kraft (Fig. 5). Einem Ordinatenteilstrich entspricht hier, wie auch in der Fig. 6, die EMK $7{,}8 \times 10^{-6}$ Volt. Doch trat nun auch zwischen der „magnetischen" und der gewöhnlichen Hälfte der Kristalle die gesuchte elektromotorische Kraft deutlich und gut meßbar auf (s. Fig. 5). Deren Vorzeichen und Größe hing von einer ganzen Reihe von Versuchsbedingungen ab. Den größten Einfluß hatte die kristallographische Orientierung des entstehenden Kristalls gegenüber der Richtung des angelegten Magnetfeldes. Dabei spielte auch noch die Richtung des Temperaturgefälles, in welcher auch die EMK gemessen wurde, eine gewisse Rolle. Fig. 6 zeigt das thermoelektrische Verhalten eines solchen Kristalls bei drei Kombinationen der Orientierungsmöglichkeiten. Es

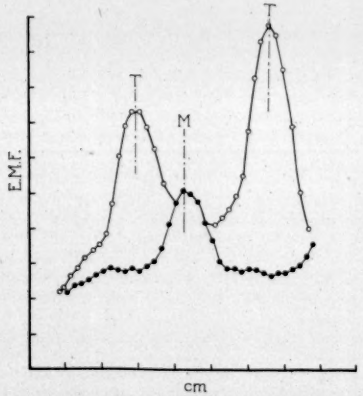


Fig. 5. Thermokräfte eines *Bi*-Kristalls vor (schwarze Punkte) und nach (weiße Punkte) Verformung an den Punkten *T*. *M* ist der Anfangspunkt des Magnetfeldes.

ist zu sehen, daß der Effekt ein Maximum ist, wenn der Kristall mit seiner Hauptachse senkrecht zum Magnetfeld wächst (P_3), sehr klein aber,

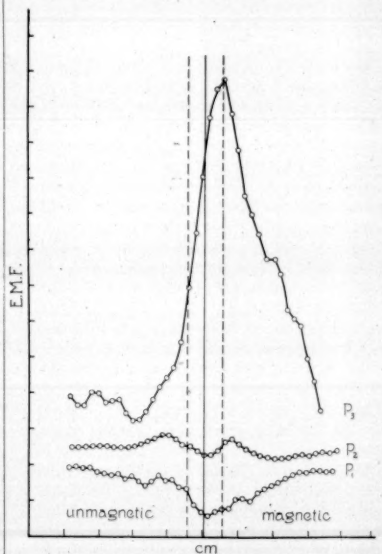


Fig. 6. Thermokräfte von *Bi*-Kristallen bei verschiedener Magnetfeldorientierung.

wenn die Achse parallel ist (P_2). Von der Orientierung des Kristalls zur Untersuchungsrichtung (bei senkrechter Magnetfeldorientierung) aber hängt er so ab, daß er klein für Achsenrichtung senkrecht zur Richtung des thermoelektrischen Stromes, groß für parallele Richtungen ist. Wollte man im letzten Fall die 4,33 Mikrovolt pro Grad Celsius betragende Thermokraft aus einer verschiedenen Orientierung der beiden Kristallhälften gegeneinander erklären, so käme man nach Bridgman (22) auf den Wert von 21°, während in Wirklichkeit genaue Parallelität vorliegt. Von weiteren Umständen, von denen das thermoelektrische Verhalten dieser Kristalle abhängt, sei besonders der Einfluß von Verunreinigungen hervorgehoben. Die vier verwendeten Arten reinsten Wismuts (weniger als 0,2 Proz. Fremdsubstanzen) zeigten ein charakteristisches Verhalten. Eine quantitative Spektralanalyse dieser vier *Bi*-Proben ergab das Resultat, daß die Reihenfolge des Reinheitsgrades mit der der Größe des Thermoeffektes übereinstimmte. Besonders Silber und Blei scheinen in dieser Hinsicht wirksam zu sein, während Antimon kaum

einen Einfluß besitzt. Schließlich war auch noch die Herstellungsart des Kristalls (kontinuierlich oder unterbrochen), die Stärke des Magnetfeldes und die Meßtemperatur von Einfluß auf die Größe dieses neuen thermoelektrischen Effektes. Goetz und Hasler betonen selber, daß diese Vielfachheit der Erscheinungen vorläufig wohl nur durch vage hypothetische Zusammenhänge dem Verständnis nähergebracht werden könne. Ihre Schlußweise ist etwa die folgende. Die diamagnetische Anisotropie des Wismuts wird mit dem Einfluß der Kristallorientierung im Magnetfeld auf die thermoelektrische Kraft in Verbindung gebracht. Wenn nämlich der Wismutkristall (durch den Impfkristall „gezwungen") in einer Stellung entsteht, wobei die Richtung des stärksten Diamagnetismus parallel den magnetischen Feldlinien verläuft, dann ist die freie Energie dieser Anordnung ein Maximum, in dem Falle, wo die beiden Richtungen aufeinander senkrecht stehen, ein Minimum. Es wäre nun denkbar, daß sich im ersten Falle die freie Energie durch einen bestimmt gearteten Vorgang im Innern des Kristalls vermindert, wodurch im fertigen Kristall eine Änderung der thermoelektrischen Eigenschaften bewirkt wird. Denn gerade in diesem Fall tritt eine hohe Thermokraft auf. Welcher Art allerdings diese innere Veränderung wohl sein mag, darüber haben wir nur wenig Anhaltspunkte. Vielleicht aber deutet der wesentliche Einfluß der Verunreinigungen darauf hin, daß mit diesen auch der Effekt verschwindet. Dann hieße das, daß die Fremdatome nur im ersten obigen Falle, wo also der Kristall in der instabilen Lage entsteht, eine solche Anordnung im Kristall besitzen, in der sie die Thermokraft verursachen. Mit anderen Worten: Die Energie der Lage des entstehenden Kristalls nimmt ab zugunsten einer zusätzlichen inneren Energie des Kristalls, die auf einer bestimmten Anordnung der Fremdatome beruht. Umgekehrt bedeutet das, daß das Verhältnis der Suszeptibilitäten $\chi_\perp/\chi_{||}$ abnehmen muß. Dies muß nicht mit dem in b) gewonnenen Ergebnis, daß das Verhältnis der diamagnetischen Suszeptibilitäten des Wismuts durch Fremdatome vergrößert wird widersprechen. Denn natürlich wird im Magnetfeld die Art der Einlagerung die erzwungene sein, und deshalb brauchen die beiden Änderungen der Suszeptibilitäten nicht konform zu gehen. Freilich ist der Grund, warum die Fremdatome gerade in dieser Anordnung die thermoelektrischen Eigenschaften verändern und warum sie es überhaupt tun, nicht geklärt. Goetz vermutet, daß die hohe Wirksamkeit schon geringster Verunreinigungen ähnlich wie im Falle des Diamagnetismus auf deren Ablagerung längs der Blockbegrenzungen beruht. Wenn also die Anordnung der Fremdatome davon abhängt, ob der Kristall mit oder ohne Magnetfeld entstanden ist, dann wird man in diesen beiden Fällen vielleicht auch eine Verschiedenheit im elektrischen Verhalten — Auftreten der Thermokraft, Änderung des elektrischen Widerstandes — erwarten können. In dieser Weise deuten Goetz und Hasler manche Ergebnisse Kapitzas (23) über die Änderung des elektrischen Widerstandes von *Bi*-Kristallen im Magnetfeld.

Mit dieser Frage des elektrischen Widerstandes beschäftigt sich eine Arbeit von Goetz und Focke (24). Es wurde untersucht, welche Unterschiede im elektrischen Widerstand und der Dichte von *Bi*-Kristallen bestehen, die mit und ohne angelegtes Magnetfeld entstanden waren. Hierbei waren wiederum die verschiedenen Orientierungen zu unterscheiden, die der entstehende Kristall zum Magnetfeld besaß. Die gemittelte Dichte der normal entstandenen vollkommenen Kristalle betrug $9{,}825 \pm 0{,}005$. Hingegen war die Dichte der „magnetischen" Kristalle hiervon um etwa 0,3 Proz. und auch untereinander verschieden, so zwar, daß das Vorzeichen der Differenz der Dichten des magnetischen und unmagnetischen Kristalls von der Orientierung des Kristalls im Magnetfeld abhing: War die kristallographische Hauptachse normal zu den magnetischen Feldlinien, dann war die Dichte größer, war sie parallel, dann war die Dichte kleiner als obiger Wert. Auch hier beeinflußte der Reinheitsgrad die Dichte, und es kann geschlossen werden, daß ein absolut reines Metall durch das Magnetfeld keine Änderung der Dichte erleidet. Die Werte des spezifischen elektrischen Widerstandes der normalen Kristalle zeigten annähernde Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Brigdman und Kapitza. Das Verhältnis der Widerstandswerte parallel und senkrecht zur Hauptachse $\varrho_{||}/\varrho_\perp$ betrug bei 25° C für den reinsten Kristall (*C*) 1,30. Die anderen *Bi*-Proben zeigten die in Fig. 7 dargestellten Werte für die Widerstände. Aus den beiden Kurven für B (unreinste Probe) ist zu sehen, daß der im Magnetfeld entstandene Kristall einen höheren Wert für $\varrho_{||}/\varrho_\perp$ besitzt als der normale. Auch ein geringer Einfluß der Richtung des Magnetfeldes gegen die kristallographische Achse war festzustellen derart, daß eine Orientierung, die zu einem Abfall der Dichte (s. oben) führte, ein Anwachsen der Widerstandswerte bewirkte und umgekehrt. Es ist also bezüglich des elektrischen Widerstandes und der Dichte ein ähnliches Verhalten festzustellen wie beim thermoelektrischen Effekt: das Magnetfeld beeinflußt diese Größen nur dann, wenn Fremdatome vorhanden sind. Es liegt daher auch

eine ähnliche Deutung nahe wie beim Thermoeffekt, daß nämlich die Anordnung der Fremdatome im Kristall und die mit ihr verbundene Mosaikstruktur in ihrer Beschaffenheit durch das Magnetfeld geändert wird. Das Verhalten der Dichte zeigt wohl auch, daß man mit einer Änderung der Lage (wahrscheinlich des Abstandes) der Mosaikblöcke durch das Magnetfeld zu rechnen hat. Denn eine Röntgenstrahlenuntersuchung (14) zeigte hierbei nicht die geringste Änderung der Gitterabstände an. Eine weitere genaue Röntgenuntersuchung von Goetz und Hergenrother (25) ergab, daß zwischen den „magnetischen" und den „unmagnetischen" Kristallen mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}0002$ Å bzw. $\pm 0{,}0006$ Å kein Unterschied im Netzebenenabstand der (111)-Fläche bzw. dem aus dem integralen Reflexionsvermögen bestimmten Gitterparameter des Wismuts festzustellen war. Die beiden Kristallarten verhalten sich also in ihrem röntgenspektrometrisch zugänglichen Gitteraufbau völlig gleich.

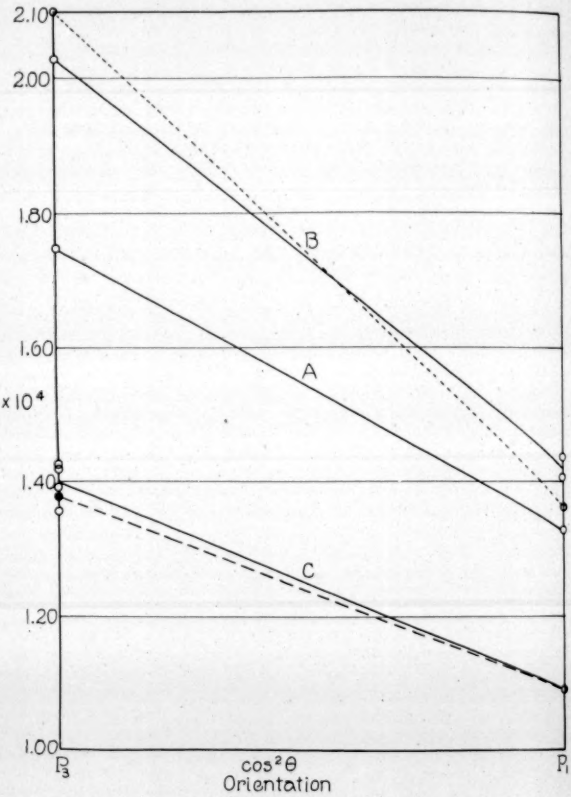


Fig. 7. Spezifische elektrische Widerstände von *Bi*-Kristallen. B, A, C sind Proben steigenden Reinheitsgrades. Gestrichelte Kurve B: Kristall im Magnetfeld gewachsen; ausgezogene Kurve: Kristall ohne Magnetfeld gewachsen.

d) Thermische Untersuchungen.

Wie schon seit langem bekannt, zeigt das Wismut eine Anomalie der Wärmeausdehnung unterhalb des Schmelzpunktes. Diese besteht darin, daß die Ausdehnungskoeffizienten des Kristalls parallel und senkrecht der Hauptachse $\alpha_{\parallel}$ und $\alpha_{\perp}$ zwischen 230° und 260° C auf etwa die Hälfte ihres zwischen 30° und 230° konstanten Wertes abfallen. Goetz und Hergenrother (26), (27) faßten den Plan, diese Anomalie näher zu studieren, indem sie den Ausdehnungskoeffizienten des Kristallgitters aus der Temperaturverschiebung der Röntgenstrahlenreflexe bestimmten und mit dem makroskopisch erhaltenen Ausdehnungskoeffizienten verglichen. Hergenrother (28) entwickelte zunächst unter Benutzung eines von ihm (29) konstruierten Röntgenspektrometers mit feststehender Ionisierungskammer eine Präzisionsmethode zur Messung kleiner Änderungen der Gitterabstände nach dem Siegbahnschen Verfahren bis zu 0,002 Proz. Genauigkeit. Er erreichte dies durch eine Vergleichsmethode, die ihn von der Genauigkeit der Winkelteilung des Spektrometers weitgehend unabhängig machte. Mit Hilfe geeigneter Vorrichtungen ließ sich die thermische Gitterausdehnung des Wismuts im Temperaturbereich

zwischen dem Schmelzpunkt und −180° C untersuchen. Aus der Lage des Intensitätsmaximums der *MoK*α-Strahlung, an der (111)-Fläche in fünfter Ordnung reflektiert, wurde für zwölf verschiedene Temperaturen der Netzebenenabstand bestimmt und daraus der Gitterausdehnungskoeffizient parallel der Hauptachse berechnet. Dieser konnte zwischen 0° und 270° C durch die lineare Beziehung

$$\alpha_{\parallel} = 14{,}4 \times 10^{-6} \cdot [1 + 1{,}76 \times 10^{-3} (T_{\text{abs}} - 298)]$$

dargestellt werden. Zum Vergleich wurden Messungen des makroskopischen Ausdehnungskoeffizienten von Roberts und eigens von L. T. Ho unternommene Messungen gestellt. Das Ergebnis dieses Vergleiches können wir am besten aus Fig. 8 ersehen. Die hauptsächlichsten Unterschiede liegen hiernach erstens in einem beträchtlich höheren Wert für $\frac{d\alpha}{dT}$ bei der Gitterausdehnung und zweitens in der Abwesenheit des Abfalles von $\alpha_{\parallel}$ bei höheren Temperaturen, der, wie eingangs erwähnt, für das makroskopische Verhalten des Wismuts charakteristisch ist. Auch zeigt das Gitter an der Unstetigkeitsstelle des makroskopischen Ausdehnungskoeffizienten bei 75° C (dem aus früheren Untersuchungen bekannten „Umwandlungspunkt") keinerlei plötzliche Änderung. Daß die Unterschiede der beiden auf verschiedene Weise gewonnenen Ausdehnungskoeffizienten nicht etwa davon herrühren, daß man vielleicht nicht berechtigt ist, die Ergebnisse der beiden Methoden zu vergleichen, weil die Summe der mittleren Verrückungen der Atome (aus der Röntgenmessung) nicht gleich ist der mittleren Summe der Verrückungen (makroskopische Messung), konnte ausreichend bewiesen werden.

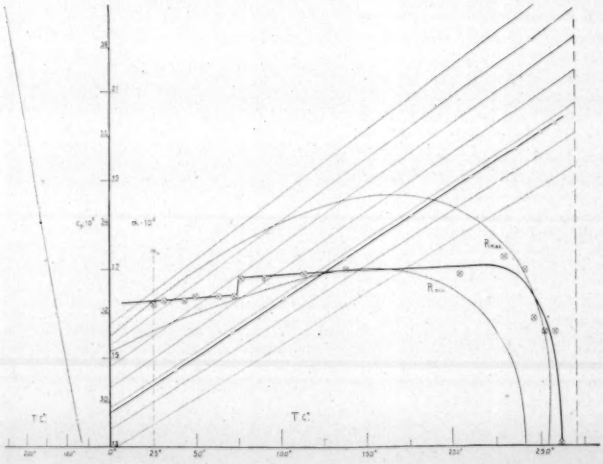


Fig. 8. Temperaturdiagramm des linearen Ausdehnungskoeffizienten von *Bi* $\alpha_{\parallel}$ (rechts) und der spezifischen Wärme C_p (links). Gerade Linie (ausgezogen): $\alpha = \alpha_0(1 + \beta t)$ für $\alpha_0 = 14{,}4 \cdot 10^{-6}$. Gekrümmte Linien: Bereich der makroskopischen Messungen von Roberts. Ausgezogene Kurve: Messungen von T. L. Ho.

Der lineare Verlauf der spezifischen Wärmen folgt in sehr guter Übereinstimmung dem Verlauf des Gitterausdehnungskoeffizienten und damit der Grüneisenschen Beziehung für einatomige Gitter (α/c_p = const.), die empirisch verschiedentlich an makroskopischen Volumenausdehnungskoeffizienten bestätigt worden ist (*Zn*, *Cd*, *Cu*). Für den makroskopisch gemessenen linearen Ausdehnungskoeffizienten für *Bi* dagegen kann nach dem Gesagten die Beziehung nicht gelten, wie aus Fig. 9 zu ersehen ist. (Es sei erwähnt, daß die Absolutwerte von α in Fig. 8 für den Gitter- und den makroskopischen Ausdehnungskoeffizienten nicht untereinander vergleichbar sind, d. h. daß eine noch nicht genau bestimmbare Parallelverschiebung der Abszisse

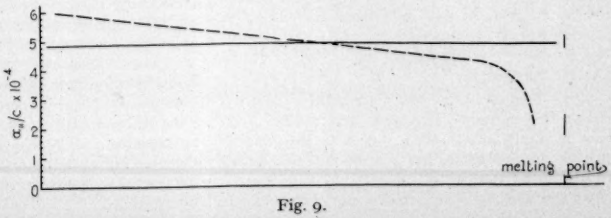


Fig. 9.

für die beiden Kurven erforderlich ist, um sie kommensurabel zu machen.)

Dies Verhalten des Wismuts kann also nach Goetz nur dadurch erklärt werden, daß man den makroskopisch gemessenen Ausdehnungskoeffizienten in zwei Komponenten zerlegt, α und α', wobei α den aus der Röntgenmessung bestimmten Koeffizienten des Gitters, α' den eines vom Gitter verschiedenen Teils des Kristalls darstellt. Deshalb bestätigt sich Grüneisens Regel nur für den Gitteranteil α. Es war naheliegend, hier eine Verbindung mit der Mosaikstruktur herzustellen. Wir wissen nunmehr aus allen anderen Untersuchungen, daß man an der Grenze der Kristallblöcke die Einlagerung von Fremdatomen annehmen muß. Diese werden bei höherer Temperatur eine gewisse Wirkung auf die obersten Schichten des Inneren der Blöcke ausüben, die Goetz als „Dekristallisation" bezeichnet, womit er den Übergang dieser Kristallteile in den amorphen Zustand meint. Freilich müßte auch eine rein statistische Verteilung der „dekristallisierten" Gebiete die Existenz eines scharfen Schmelzpunktes nicht verhindern.

Wenn N_g die Zahl der Gitteratome N_d die der „dekristallisierten" Atome bedeutet, dann kann man nach Goetz den makroskopischen Ausdehnungskoeffizienten zu

$$\alpha_m = \frac{N_g \alpha + N_d \alpha'}{N_g + N_d}$$

ansetzen und den Dekristallisationsgrad, d. h. den Bruchteil der „dekristallisierten" Atome

$$D = \frac{N_d}{N_g + N_d} = \frac{\alpha_m - \alpha}{\alpha' - \alpha}$$

als wesentlich positive Funktion der Temperatur betrachten. Wenn man in Analogie zu einer großen Zahl amorpher Substanzen $\alpha' \ll \alpha$ annimmt, so ergibt sich für D bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes der unwahrscheinlich große Wert von etwa 30 Proz. Es ist aber andererseits bekannt, daß künstlich amorph gemachtes *Bi* (gepreßtes Pulver) eine bis zu 3 Proz. höhere Dichte besitzt, so daß man für den Dekristallisationsprozeß ein negatives Glied für α_m hinzufügen müssen wird, der D leicht auf etwa ein Drittel herabsetzt.

Die Anwesenheit einer amorphen Komponente bei höheren Temperaturen müßte auch eine zusätzliche Abnahme der Intensität reflektierter Röntgenstrahlen zugunsten der ungerichteten Streustrahlung bewirken. Eine solche, über die Debyesche Theorie der Temperaturabhängigkeit der reflektierten Intensitäten hinausgehende Abnahme zeigte sich in den gleichfalls durchgeführten Intensitätsmessungen. Die geschilderte Auffassung wird durch die jüngsten Untersuchungen von Goetz und Jakobs (51) bestätigt, die durch die Bestimmung der integrierten Reflexionsintensitäten bei verschieden rasch gekühlten Einkristallen das Auftreten einer Hysterese, d. h. eines Unterkühlungsprozesses, feststellten, der eindeutig auf die Existenz eines Zweiphasensystems im Einkristall hinzuweisen scheint. Im gleichen Sinn fanden Ho und Goetz (52) Andeutungen einer solchen Hysterese für den makroskopischen Ausdehnungskoeffizienten. Es ist zu erwarten, daß eingehendere Untersuchungen über das Verhalten eines Kristallgitters in der Nähe des Schmelzpunktes auch auf den Vorgang des Schmelzens selbst neues Licht werfen, insbesondere im Hinblick auf die Rolle, welche die Mosaikstruktur hierbei spielt.

3.

a) Einfluß der Mosaikstruktur auf die absolute Wellenlängebestimmung der Röntgenstrahlen mit Kristallen.

Bekanntlich läßt sich die Wellenlänge der Röntgenstrahlen einerseits nach dem Laue-Braggschen Verfahren durch Reflexion an einem Kristall, andererseits durch Reflexion an einem künstlichen Gitter bestimmen. Im ersten Falle gewinnt man die Kenntnis der Gitterkonstante d aus dem Atomgewicht A, der Loschmidtschen Zahl pro Mol N und der gemessenen Dichte ϱ $\left(\text{für einen einatomigen kubischen Kristall ist } d = \sqrt[3]{\frac{A}{N\varrho}}\right)$, im zweiten Fall ist d direkt meßbar. Zwicky (31) hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß infolge der Mosaikstruktur eine Differenz der nach beiden Methoden gewonnenen Wellenlängenwerte zu erwarten ist, wenn sich die Dichte der Begrenzungen der Mosaikblöcke von der im Inneren unterscheidet. Denn in obiger Berechnung von d steckt die Veraussetzung eines durchaus ideal aufgebauten Kristalls homogener Dichte. Trifft dies also nicht zu, so ist der am Kristall gewonnene Wellenlängenwert kleiner als der am künstlichen Gitter, wenn die Gitterblöcke eine kleinere Dichte besitzen als die Blockbegrenzungen. In der Tat scheinen solche Unterschiede zu bestehen. In Tabelle II sind die von verschiedenen Autoren nach den beiden Methoden erhaltenen Wellenlängenwerte einander gegenübergestellt.

Tabelle II.

Spektrallinie	λ (Å)	Differenz der λ-Werte in Proz.	Wahrscheinlicher Fehler in Proz.
MoKα	0,7078	−0,1	±0,4
AlKα	8,333	+0,12	±0,1
CuKα	1,54172	+0,217	±0,01
CuKβ	1,39225	+0,224	±0,01
CrKα	2,29097	+0,222	±0,01

Die Unterschiede liegen mit einer Ausnahme alle in derselben Richtung. Wir müssen aber bedenken, daß scheinbare Wellenlängendifferenzen auch von der Unsicherheit von N herrühren könnten, wenn schon die Wellenlängenmessung mit Strichgitter einen so hohen Grad von Genauigkeit besitzt. Wie weit das letztere der Fall ist, wird in einer ausführlichen Arbeit von Bearden (32) über die Bestimmung absoluter Wellenlängen mit künstlichem Gitter gezeigt. Nach einer späteren Untersuchung von Bearden (33), wie auch aus Messungen von Allison ist zu schließen, daß die Differenz aber doch aus einem systematischen Fehler der Liniengittermethode stammt.

Wohl aber kann sich die Mosaikstruktur unabhängig hiervon in folgender Weise bemerkbar machen. Wir wollen mit Zwicky annehmen, daß wir zwei verschiedene Kristalle, etwa Steinsalz und Gips, zur Messung einer bestimmten Wellenlänge benutzen. Diese beiden Kristalle sollen sich hinsichtlich ihrer Mosaikstruktur folgendermaßen unterscheiden. Die Dichten der Kristallgitter seien ϱ_0 bzw. ϱ_0', die Dichten der Mosaikbegrenzungen $\varrho_0+\delta$ bzw. $\varrho_0'+\delta'$, die Volumenanteile der Kristallgitter v_0 bzw. v_0', dann sind die gemessenen Dichten ϱ und ϱ'

$$\varrho = \varrho_0 + \delta(1 - v_0), \quad \varrho' = \varrho_0' + \delta'(1 - v_0').$$

Die aus ϱ und ϱ' errechneten Gitterkonstanten d und d' sind dann von den wahren, bei der Röntgenreflexion wirksamen, d_0 und d_0' verschieden, weshalb das Experiment im allgemeinen

$$d \sin\vartheta \neq d' \sin\vartheta'^{1})$$

anzeigt. Die Wellenlängendifferenz, die wir bei physikalisch möglichen Werten für δ und $1-v_0$ bzw. δ' und $1-v_0'$ erhalten, ist natürlich sehr klein. Deshalb wollen wir berechnen, welche Meßgenauigkeit für die Dichten und die Wellenlänge nötig ist, damit sich der Effekt bemerkbar macht. Wir bezeichnen den maximalen Fehler in der Dichtebestimmung mit $\varkappa$, den in der Wellenlängebestimmung mit $\varkappa^*$. Die Korrektionen, die an den Gitterkonstanten d bzw. d' angebracht werden müssen, damit die Wellenlängendifferenz verschwindet, seien ε und ε'. Es gilt

$$\varepsilon = \frac{\delta(1 - v_0)}{3\varrho}, \quad \varepsilon' = \frac{\delta'(1 - v_0')}{3\varrho'}.$$

Dann ist die hinreichende Bedingung dafür, daß die Mosaikstruktur auf diesem Wege feststellbar ist

$$\varkappa < \frac{3}{2}\,\frac{\varepsilon' - \varepsilon}{1 + \varepsilon}.$$

Für $\varkappa^*$ ergibt sich $\sim \frac{\varkappa}{3}$, da wir annehmen wollen, daß die Winkelablesung am Spektrometer keinen bedeutenden Fehler verursacht. Zwicky gelangt zu dem Resultat, daß durch Untersuchung mehrerer Kristallexemplare (wegen des Einflusses der chemischen Reinheit) von zwei Substanzen, etwa Steinsalz und Kalkspat, der vorausberechnete Einfluß des Sekundärgitters experimentell festgestellt werden kann, wenn

1. die Dichte auf 1/10000,
2. die chemische Analyse auf 1/10000,
3. die Wellenlänge nach Bragg auf 0,03 pro mille

genau bekannt ist.

Bearden (34) (35) hat eingehende Untersuchungen angestellt, die Existenz der Mosaikstruktur auf dem oben geschilderten Wege röntgenspektrometrisch nachzuweisen.

Hierbei, wie auch in unveröffentlichten Versuchen in Comptons Laboratorium hat sich herausgestellt, daß im allgemeinen die mittlere Dichte zu wenig von der idealen Dichte abweicht, um bei der jetzigen Meßgenauigkeit eine eindeutige Entscheidung zu ermöglichen.

b) Interferenzerscheinungen.

Schon in seiner ersten Arbeit (40) hat Zwicky die Möglichkeit erörtert, daß die Sekundärstruktur für sichtbares Licht als optisches Gitter wirken könne und hat die seit langem bekannte Erscheinung der irridierenden Kristalle (z. B. an $KClO_3$, vgl. R. W. Wood, Phys. Optics S. 160, 1923) hiermit in Verbindung gebracht. Da nach Zwicky der optische Wirkungsgrad des Sekundärgitters an sich zu gering ist, um Interferenzerscheinungen merklicher Intensität zu verursachen, würden diese Effekte nur indirekt von der Sekundärstruktur abhängen. So genügt nach Zwicky z. B. die Annahme einer Zwillingsbildung zwischen den Sekundärebenen, um die Tatsache, daß nur wenige $KClO_3$-Kristalle monochromatisch metallisch reflektieren, zu verstehen. Dieser Fall wird nämlich nur dann eintreten,

1) Natürlich müssen auch die Brechungsindizes in Rechnung gestellt werden.

wenn die Kristalle eine regelmäßige Zwillingsbildung aufweisen. Als ein anderes Mittel, den optischen Wirkungsgrad des Sekundärgitters zu erhöhen, ist von Zwicky das Anätzen der Kristallflächen vorgeschlagen worden.

Evjen (46) hat theoretisch den Einfluß des Sekundärgitters auf die Röntgeninterferenzen untersucht. Es ergab sich, daß keine Verbreiterung der Linien, wohl aber ein schwacher diffuser Untergrund zu erwarten ist.

Eine andere Art von Beugungsgitterwirkung vermutet Johnson (36), (37), (38) in gewissen Erscheinungen, die er bei seinen Experimenten über die Beugung von Atomen an Kristallen beobachtete. Bei der Beugung von Wasserstoffatomen an *LiF*-Kristallen fand Johnson außer dem Spektrum, das von der Anordnung der Ionen in der Oberfläche des Kristalls abhing, noch ein anderes, sekundäres Spektrum mit sehr kleiner Dispersion, dessen Ursprung er der Mosaikstruktur an der Oberfläche des Kristalls zuschreibt. Hierbei müßte der Periodizitätsabstand der Mosaikstruktur an *LiF* etwa hundertmal kleiner sein als der oben an Wismut gewonnene Wert.

4. Theoretische Arbeiten. Sekundär- und Mosaikstruktur.

Wir haben uns bisher ausschließlich auf den Standpunkt der Erfahrung gestellt, also die Ergebnisse von Zwickys theoretischen Untersuchungen über die Mosaikstruktur in unseren Bericht noch nicht einbezogen. Nunmehr gehen wir zur Besprechung der Arbeiten über, die sich mit dieser Begründung beschäftigen. Sie sind von Zwicky, zum Teil noch vor Beginn der Experimentaluntersuchungen, veröffentlicht worden.

Zu den der Messung leicht zugänglichen Eigenschaften der Kristalle, die, nach der Gittertheorie berechnet, vollkommen falsche Werte ergeben, gehört nach Zwicky (39) auch die Zerreißfestigkeit der Ionenkristalle, bei denen der berechnete Wert mehr als hundertmal größer ist als der experimentell gefundene. Die von Griffith und Smekal gegebenen Theorien der Oberflächenrisse und inneren Lockerstellen, die einen niedrigeren Wert der makroskopischen Festigkeit bedingen, veranlaßte auch Zwicky (40), die Notwendigkeit der Bildung solcher Risse molekulartheoretisch zu prüfen. Die Überlegung ist etwa die folgende: In einem Ionenkristall, z. B. Steinsalz, ist die maximale Querkontraktion bei Längsdehnung des Kristalls elektrostatisch berechenbar, sie beträgt nach Zwicky (39) 5,4 Proz. Der parallel einer Würfelkante bis zur theoretischen Zerreißgrenze angespannte Kristall besitzt also normal zur Zugrichtung eine um diesen Betrag kleinere Gitterkonstante. Eine solche dem Einfluß der benachbarten Atome, wenn auch nur einseitig, entzogene Netzebene bildet nach Zwicky auch die Oberfläche des Kristalls. Man muß nun annehmen, daß die ganze Oberflächenenergie von der Kontraktion der oberen Netzebene geleistet wird. Bei dieser Kontraktion wird nun auch der Fall eintreten, daß zwei gleichnamige Ionen der ersten und der darunterliegenden Netzebene dieselbe Lage einnehmen, die früher zwei ungleichnamige besaßen. Die hierzu nötige Energie kann von der Kontraktion nicht geleistet werden, es wird statt dessen eine Zerreißung der Oberfläche in Schollen eintreten, wenn die hierfür aufzuwendende Energie kleiner ist. Die Größe dieser voneinander durch Risse getrennten kontrahierten Oberflächengebiete schätzt Zwicky aus folgender Energiebilanz ab. Die Energie, die bei der Kontraktion der Oberfläche S frei wird, sei εS. Bedeutet S' die entsprechende neugebildete Oberfläche der Risse, dann gilt

$$\varepsilon S = \frac{\sigma}{2} S',$$

wenn σ die Oberflächenspannung ist. Daß nur $\frac{2}{\sigma}$ eingesetzt ist, rührt daher, daß die Risse erstens nach obiger Voraussetzung höchstens die doppelte Gitterkonstante breit sind und zweitens nach dem Kristallinnern zu verschwinden. Aus S' ergibt sich nach Zwicky die Tiefe der Risse zu 50 Å, ihr gegenseitiger Abstand auf der Oberfläche zu 100 Å. Es ist allerdings, wie schon bemerkt, dabei vorausgesetzt, daß das Energieminimum an der Oberfläche des Kristalls nicht durch anderweitige Veränderungen, etwa Verrückungen der Ionen in Richtung gegen das Innere des Kristalls erreicht werden kann.

Diese Risse wären zwar geeignet, die oben erwähnten Diskrepanzen der Festigkeitswerte zu erklären, doch geben sie uns noch keinen Anhaltspunkt für das Bestehen einer irgendwie gearteten Mosaikstruktur im Inneren des Kristalls. Deshalb hat Zwicky (41), (42) die Existenz des Sekundärgitters postuliert und versucht, dieses Postulat theoretisch und experimentell zu begründen. Dieses Sekundärgitter soll darin bestehen, daß gewisse periodisch angeordnete Netzebenen, die π-Flächen, eine höhere Dichte besitzen als die gewöhnlichen, wobei sich der Periodizitätsabstand aus den Eigenschaften der Ionen ergibt. Das läuft also auf den Beweis hinaus, daß eine solche Atomanordnung eine geringere Energie besitzt als der Kristall ohne Sekundärgitter. Dabei zeigte sich aber (43), (44)[1]), daß das nur der Fall sein könnte,

1) Vgl. auch eine eben erschienene Arbeit von E. Orowan, Zeitschr. f. Phys. **79**, 573, 1933.

wenn besondere Annahmen über das zwischen den Atomen bestehende Kraftgesetz gemacht werden. Denn die Einführung der Polarisierbarkeit der Ionen bedingt nur in gewissen Fällen eine besondere Struktur des Gitters, nämlich das Molekülgitter. Welchen Einfluß hierbei das Abstoßungsgesetz der Atome besitzt, wird von Evjen (53) näher untersucht. Diese Schwierigkeiten haben Zwicky veranlaßt, die Gründe für das Bestehen von Sekundärgittern in allgemeineren Ursachen zu suchen. In einer späteren Arbeit Zwickys (45) wird das Zusammenwirken mehrerer Atome, wodurch im Kristall permanente elektrische bzw. magnetische Momente verursacht werden, einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Dabei kommt Zwicky (47) zur Einführung mehrerer Typen der Sekundärstruktur mit verschiedenen Entstehungsursachen. In dieser Hinsicht sei besonders auf Zwickys Abhandlung „Why crystals exist" und seine demnächst erscheinende Arbeit „On cooperative phenomena" hingewiesen.

Überblickt man das vorliegende experimentelle Material, so ist von Interesse, festzustellen, welche Erscheinungen Zwickys Theorie voraussagen konnte:

1. Die Existenz von regelmäßigen Überstrukturen (Sekundärstrukturen). Diese sind dann tatsächlich an einer Reihe von Kristallen (*Bi, Cu, Co, Ni, Fe, $KClO_3$, Cd, Zn*) gefunden worden und erwiesen sich in weitgehendem Maße als unabhängig von den Wachstumsbedingungen.

2. Die Theorie behauptete, daß die optisch gefundenen Sekundärebenen auch mechanisch ausgezeichnet sind. Neben den Versuchsergebnissen von Straumanis (54) über das Gleiten an *Cd-* und *Zn*-Kristallen sind hier besonders die folgenden Untersuchungen von Zwicky und und Howell (55) zu erwähnen. Da die idealen Blöcke nach der Theorie eine viel größere Gleitfestigkeit besitzen als die Sekundärebenen, würde man erwarten, daß bei mechanischem Zermahlen das resultierende Pulver im wesentlichen aus gleich großen Teilchen bestünde. Es wurden deshalb spröde Kristalle mechanisch so fein als möglich zermahlen und die Sedimentation der Teilchen in einer geeigneten Flüssigkeit beobachtet. Dabei wurde die Fallgeschwindigkeit und gleichzeitig die Horizontal- und Vertikalkomponente der Brownschen Bewegung der Teilchen mit Hilfe ultramikroskopischer kinematographischer Aufnahmen gemessen. Bei nichtkubischen Kristallen ergab sich, daß die „Brownsche" Beweglichkeit, wie theoretisch erwartet, horizontal und vertikal nicht dieselbe ist. Aus Brownscher Beweglichkeit und Fallgeschwindigkeit läßt sich dann die Teilchengröße sowie auch approximativ die Form des Teilchens bestimmen. Die von den beiden Forschern erhaltenen vorläufigen Resultate an verschiedenen Kristallen bestätigen ebenfalls die Voraussage der Theorie, daß die Sekundärstruktur wesentlich die mechanischen Eigenschaften der Kristalle bedingt. (Vgl. eine demnächst erscheinende Arbeit von F. Zwicky.)

3. Die Theorie hat verschiedene neue Eigenschaften des Ätzvorganges vorausgesagt: Mittelpunkt der Ätzgrube in der Mitte von idealen Blöcken. Begrenzung durch die Sekundärebenen. (Vgl. Goetz' Versuche, dieser Bericht, 1. Teil, S. 355.)

4. Die Theorie behauptete die Existenz von Potentialschwellen entlang den π-Ebenen (Sekundärebenen). Die Ätzversuche von Goetz und Straumanis bestätigen diese Behauptung.

5. Die Theorie fordert die bevorzugte Abscheidung von nichtlöslichen Fremdatomen an den Sekundärebenen. Die magnetischen Untersuchungen (dieser Bericht, 1. Teil, S. 356) sprechen für ein solches Verhalten, wenngleich es sich in den bis jetzt vorliegenden Fällen nur um lösliche Beimengungen handelt.

6. Die Theorie fordert die Existenz von Volumeneffekten, die besonders durch die Langmuirschen Beobachtungen von Krümmungen an Korngrenzen gesichert erscheinen. [Vgl. Zwicky (42).]

Diese Auswahl verbindender Gesichtspunkte zwischen Theorie und Experiment möge genügen, um den Zusammenhang der im 1. Teil dieses Berichtes dargestellten Experimentaluntersuchungen mit den theoretischen Arbeiten zu kennzeichnen, und besonders den richtungweisenden Einfluß der letzteren hervorzuheben.

Herr Prof. Goetz hat mir freundlicherweise eine Reihe von Ergänzungen und Ergebnissen noch unveröffentlichter Versuche mitgeteilt. Ebenso verdanke ich Herrn Prof. Zwicky viele wertvolle Hinweise. Beiden Herren möchte ich dafür meinen herzlichsten Dank aussprechen.

5. Literaturverzeichnis.

1) P. P. Ewald, Handb. d. Physik **24**, 280, Springer 1928.
2) J. Traube u. W. v. Behren, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **138**, 85, 1928.
3) A. Goetz u. M. F. Hasler, Proc. Nat. Acad. Sci. **15**, 646, 1929.
4) A. Goetz, Proc. Nat. Acad. Sci. **16**, 99, 1930.
5) M. Straumanis, Zeitschr. f. anorg. Chem. **180**, 1, 1929; Zeitschr. f. phys. Chem. **148**, 112, 1930.
6) A. B. Focke, Phys. Rev. **36**, 319, 1930.
7) A. Goetz u. A. B. Focke, Phys. Rev. **38**, 1569, 1931.
8) A. Goetz u. A. B. Focke, Science **74**, 603, 1931.
9) A. Goetz, A. B. Focke u. A. Faessler, Phys. Rev. **39**, 168, 1932.

10) V. J. Vaidyanathan, Ind. Journ. of Phys. **5**, 559, 1930.
11) S. R. Rao, Ind. Journ. of Phys. **6**, 241, 1931; Nature **128**, 153, 1931.
12) R. N. Mathur u. M. R. Varma, Ind. Journ. of Phys. **6**, 181, 1931.
13) A. Goetz, Phys. Rev. **35**, 193, 1930.
14) A. Goetz, R. C. Hergenrother u. A. B. Focke, Phys. Rev. **34**, 546, 1929.
15) A. Soroos, Phys. Rev. **41**, 516, 1932.
16) F. Bitter, Phys. Rev. **37**, 91, 1931.
17) F. Ritter, Phys. Rev. **37**, 1176, 1931.
18) F. Bitter, Phys. Rev. **37**, 1679, 1931.
19) F. Bitter, Phys. Rev. **38**, 1903, 1931; **41**, 507, 1932.
20) F. Bitter, Phys. Rev. **40**, 125, 1932.
21) A. Goetz u. M. F. Hasler, Phys. Rev. **36**, 1752, 1930.
22) P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. **63**, 351, 1921.
23) P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. (A) **119**, 358, 1929.
24) A. Goetz u. A. B. Focke, Phys. Rev. **37**, 1044, 1931.
25) A. Goetz u. R. C. Hergenrother, Phys. Rev. **40**, 137, 1932.
26) A. Goetz u. R. C. Hergenrother, Phys. Rev. **38**, 2075, 1931.
27) A. Goetz u. R. C. Hergenrother, Phys. Rev. **40**, 643, 1932.
28) R. C. Hergenrother, Physics **2**, 63, 1932.
29) R. C. Hergenrother, Physics **2**, 211, 1932.
30) E. Grüneisen u. E. Goens, Physikal. Zeitschr. **24**, 507, 1923.
31) F. Zwicky, Proc. Nat. Acad. Sci. **16**, 211, 1930.
32) J. A. Bearden, Phys. Rev. **37**, 1210, 1931.
33) J. A. Bearden, Phys. Rev. **40**, 471, 1932.
34) J. A. Bearden, Phys. Rev. **38**, 1389, 1931.
35) J. A. Bearden, Phys. Rev. **38**, 2089, 1931.
36) Th. Johnson, Phys. Rev. **37**, 87, 1931.
37) Th. Johnson, Phys. Rev. **37**, 847, 1931.
38) Th. Johnson, Phys. Rev. **38**, 586, 1931.
39) F. Zwicky, Physik. Zeitschr. **24**, 131, 1923.
40) F. Zwicky, Proc. Nat. Acad. Sci. **15**, 253, 1929.
41) F. Zwicky, Proc. Nat. Acad. Sci. **15**, 816, 1929.
42) F. Zwicky, Phys. Rev. **35**, 283, 1930.
43) F. Zwicky, Helv. Phys. act. **3**, 269, 1930; **4**, 49, 1931.
44) R. H. Canfield, Phys. Rev. **35**, 114, 1930.
45) F. Zwicky, Phys. Rev. **38**, 1772, 1931.
46) H. M. Evjen, Phys. Rev. **41**, 265, 1932.
47) F. Zwicky, Proc. Nat. Acad. Sci. **17**, 524, 1931.
48) F. Zwicky, Phys. Rev. **40**, 63, 1932.
49) A. Wolf u. A. Goetz, Sitzungsbericht Am. Phys. Soc. Pasadena Dez. 1632.
50) P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. A **135**, 537, 1932.
51) A. Goetz u. R. B. Jakobs, Sitzungsbericht Am. Phys. Soc. Pasadena 1932.
52) T. L. Ho u. A. Goetz, ebenda.
53) H. M. Evjen, Phys. Rev. **39**, 675, 1932.
54) M. Straumanis, Zeitschr. f. Kristallogr. A **83**, 29, 1932.
55) L. Howell, Diss. Pasadena 1931.

(Eingegangen 26. Januar 1933.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Ionenpolarisation in Kristallen.

Von J. Errera und H. Brasseur[1]).

In früheren Arbeiten[2]) hat sich der eine von uns mit der Bestimmung des Wertes der Ionenpolarisation in festen kristallinen Körpern befaßt.

Messungen des Brechungsindex im Sichtbaren und für λ_∞ extrapoliert geben den Wert des Brechungsindex, der von der Elektronendeformierbarkeit herrührt. Die DK. im Hertzschen Gebiet, weit vom Schmelzpunkt, ist das Resultat der Totalpolarisation, welche für wasserfreie Kristalle verursacht ist durch die Elektroneneffekte, über welche sich die Schwingungen der Atome, Ionen oder Radikale überlagern. Auf diese Weise erklärt sich der Überschuß der DK. über dem Quadrat des Brechungsindex (für Rutil ist die DK. 18mal so groß als n_0^2), bei den Kristallen aus den Ionenschwingungen.

Dieser Teil der Totalpolarisation, der also von den Ionenschwingungen herrührt, kann durch folgenden Ausdruck dargestellt werden[1]):

$$\frac{\varepsilon - n_0^2}{\varepsilon - 1}.$$

Aus unseren früheren Arbeiten ergibt sich die allgemeine Regel, daß dieses Verhältnis für eine Klasse von Körpern im allgemeinen um so größer ist, je kleiner der Durchmesser der Ionen, je näher sie einander sind und je geringer ihre Elektronendeformierbarkeit.

1) „Associé" von dem „Fonds National Belge de la Recherche scientifique".

2) J. Errera, Zeitschr. f. Elektrochemie **36**, 818, 1930; J. Errera u. H. Ketelaar, Journ. de Phys. (VII) **3**, 239, 1932.

1) Der Polarisationsvektor ist mit der elektrischen Feldstärke durch folgende Beziehung verbunden:

$$\mathfrak{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}\mathfrak{E}, \quad \text{daraus} \quad \frac{\frac{\varepsilon-1}{4\pi}\mathfrak{E} - \frac{n_0^2-1}{4\pi}\mathfrak{E}}{\frac{\varepsilon-1}{4\pi}\mathfrak{E}} = \frac{\varepsilon - n_0^2}{\varepsilon - 1}.$$

Was auch immer die Annahme über das innere Feld sei, wir vergleichen einfach zwei Vektoren, welche verschiedenen Frequenzen im selben Milieu entsprechen.

Wir geben im folgenden einige Resultate wieder, die noch zu den oben erwähnten Arbeiten gehören. Es handelt sich um 4 Nitrate, welche im kubischen System kristallisieren (s. Tabelle I). Die Ionenradien sind einer Arbeit

Tabelle I.

Substanz	Z	Radius	e	h	e	n_0^2	$\frac{\varepsilon - n_0^2}{\varepsilon - 1}$
$Pb(NO_3)_2$	82	1,46	3,38	4,69	14,8	3,18	0,841
$Ca(NO_3)_2$	20	1,36	3,27	4,58	6,5[1])	2,56	0,709
$Sr(NO_3)_2$	38	1,45	3,37	4,68	5,6	2,56	0,545
$Ba(NO_3)_2$	56	1,57	3,51	4,82	5,2	2,56	0,500

von Vegard[1]) entnommen, wobei wir dem Sauerstoffatom den Radius 1,35 Å zuschreiben. Z bedeutet die Atomnummer. Die Kolonnen e und h geben die Abstände zwischen einem Kation und 6 Anionnachbarn[2]). Betrachten wir zuerst die 3 letzten Verbindungen. Es sind dies die Erdalkalinitrate. Das Anwachsen der Atomnummer des Kations von 20 auf 56 hat zur Folge ein Anwachsen der Ionenradien und eine Abnahme des Quotienten $\frac{\varepsilon - n_0^2}{\varepsilon - 1}$, was in Übereinstimmung mit den früher studierten Körpern ist. Das Kation der 1. Verbindung, das Blei, hat die Atomnummer 82 (4. Kolonne des periodischen Systems), während das Barium die Atomnummer 56 hat. Man sollte daher erwarten, daß die Ionenpolarisation für das Bleinitrat noch schwächer ist, als die des Bariumnitrates. Der Ionenradius des Bleies ist aber, obwohl dieses einer höheren Atomnummer, also einem schwereren Kern und einer größeren Anzahl Peripherieelektronen entspricht, von derselben Ordnung wie der des Strontiums. Das Blei hat daher eine geringe Elektronendeformierbarkeit, auch wenn sein Brechungsindex höher ist, denn es hat eine größere Anzahl Elektronen in einem kleineren Volumen[3]). Die experimentellen Ergebnisse haben gezeigt, daß der Quotient $\frac{\varepsilon - n_0^2}{\varepsilon - 1}$ größer ist für das Bleinitrat als für die anderen Nitrate, was mit den oben ausgeführten Anschauungen übereinstimmt, da die Ionenpolarisation von einem Ion herrührt, welches zwar eine größere Masse besitzt, dafür aber starrer ist und in einem relativ kleineren Abstande schwingt.

All die Messungen, die wir bisher besprochen haben, wurden an den Körpern in Pulverform ausgeführt. Es ist klar, daß diese Ergebnisse nur für kubische Kristalle mit Messungen an den Kristallen selbst zusammenfallen müssen. Für andere Kristallstrukturen dagegen bedeuten sie nur einen Mittelwert derjenigen Werte, die man bei Kristallen längs der verschiedenen Achsen erhalten würde.

Die Arbeit, die wir nun diskutieren wollen, befaßt sich im Gegenteil mit den Messungen der DK. längs der Hauptachsen der Kristalle.

Zweck dieser Arbeit war, die Beziehungen zu finden zwischen den Polarisationen und den Richtungen, längs welcher die Ionen des Kristallgitters unter dem Einfluß des Feldes einer elektromagnetischen Welle schwingen. Die Feststellung der Ionenpolarisation längs der verschiedenen Achsen des Kristalls muß es gestatten, die Natur der Ionenschwingungen zu präzisieren, deren Komponenten längs dieser Achsen gerichtet sind. Man dürfte wohl diese Resultate anderen an die Seite stellen, speziell magnetischen Eigenschaften, die man ebenfalls längs dieser Achsen gemessen hat.

Experimentelle Methode.

Die DK. werden an Platten gemessen, die senkrecht zu den Hauptachsen geschnitten sind. Die Messung wird so ausgeführt, daß man den Kristall zwischen die Platten eines Kondensators bringt, der sich in einem elektrischen Wechselfeld befindet. Eine solche Messung gibt uns die DK. in der Richtung senkrecht zur Plattenebene. Um die Kapazität der verschiedenen Platten festzustellen, haben wir uns entweder der Immersionsmethode[1]) bedient oder der direkten Methode, indem wir die Elektroden auf den Kristall geklebt haben[2]). Die Größe der Kapazität wurde festgestellt entweder mit Hilfe einer Resonanzmethode oder einer Schwebungsmethode oder schließlich einer Brückenmethode, in welcher die Frequenz zwischen einer Million und 500 variiert werden konnte[3]). In unseren Tabellen haben wir auch Körper angeführt, deren DK. von anderen Autoren angegeben werden. Wir gedenken sie an anderen isomorphen Kristallen zu ergänzen und sie gleichzeitig zu verifizieren. Die Brechungsindizes sind dem Werke von Hintze[4]) entnommen. Wenn die Dispersion bekannt war, haben wir den Wert von n_0 nach der klassischen Formel berechnet[5]).

1) L. Vegard, Zeitschr. f. Phys. **9**, 395, 1922.
2) P. P. Ewald u. C. Hermann, Strukturberichte, S. 305, 1913–1928.
3) Siehe Victor Henri, Structure des Molécules, S. 27, Paris 1925.

1) Siehe Fußnote 2 auf S. 368.
2) J. Errera, Physik. Zeitschr. **32**, 369, 1932.
3) Siehe z. B. J. Errera, Polarisation diélectrique, Paris 1928.
4) C. Hintze, Handbuch der Mineralogie. Bd. 1.
5) Siehe Fußnote 2 auf S. 368.

Die experimentellen Ergebnisse.

I. Gruppe der orthorhombischen Sulfate (Typ Baryt).

Wir sehen, daß bei diesen Kristallen ein sehr großer Überschuß der DK. längs der b-Achse existiert. Die DK. längs dieser Achse ist fast doppelt so groß als diejenige längs der anderen Achsen, während die Brechungsindizes nach allen 3 Achsen fast denselben Wert haben und nicht einmal eine ganz kleine Erhöhung längs der b-Achse aufweisen. Daraus folgt, daß die Ionenpolarisation für jeden der Kristalle stärker ist längs der b-Axe, eine Erscheinung, welche wir nach wie vor den Ionenschwingungen zuschreiben. Wir sehen auch aus der Tabelle II, daß bei diesen 3 Kristallen die Dimension der Elementarzelle um etwa 60 Proz. kleiner ist längs der b-Achse als längs der anderen Achsen.

Tabelle II.

Struktur-Typus H_2 — Koordinationszahl: 12.

Formel	Name	Z	Dimension der Elementarzelle in Å			n_a	n_b	n_c	ε_a	ε_b	ε_c	$\frac{\varepsilon_a - n_{0a}^2}{\varepsilon_a - 1}$	$\frac{\varepsilon_b - n_{0b}^2}{\varepsilon_b - 1}$	$\frac{\varepsilon_c - n_{0c}^2}{\varepsilon_c - 1}$
			a	b	c									
$SrSO_4$	Cölestin	38	8,36	5,36	6,84	C 1,628	1,628	1,619	7,7[1]	18,5[1]	8,3[1]	0,760	0,909	0,781
						D 1,631	1 623	1,622						
						F 1,637	1,629	1,627						
$BaSO_4$	Baryt	56	8,85	5.44	7,13	C 1,645	1,634	1,633	7,65[1]	12,6[2]	7,7[1]	0,749	0,861	0,757
						D 1,648	1,637	1,636						
						F 1 655	1,644	1,643						
$PbSO_4$	Anglesit	82	8,45	5,38	6,93	C 1,887	1,876	1,871	27,5	54,6	27,3	0,909	0,953	0,909
						D 1,895	1,883	1,878						
						F 1,914	1,902	1,896						

1) W. Schmidt. Ann. d. Phys. **9**, 919, 1902.
2) Schmidt hatte einen Wert von 12,2 gefunden. Unsere Messung ist in gutem Einklang.

Die SO_4-Gruppe ist eine Tetraedergruppe. Ihre physikalischen Eigenschaften ändern sich nur sehr wenig mit den Achsen und es ist daher sehr wenig wahrscheinlich, daß man den beobachteten Effekt ihr zuschreiben könnte. Auch die Untersuchungen von Rubens[1]) über das Reflexionsvermögen dieser Kristalle bestätigt die Ansicht, daß es sich in unserem Fall um die Schwingung SO_4-Kation handeln muß.

Die Schwingungen S-O (innere Schwingungen) entsprechen nämlich Frequenzen im kurzwelligen Ultrarot ($\sim 8\ \mu$), während die Schwingung SO_4-Kation ultraroten Frequenzen im Gebiet zwischen 60 und 100 μ entspricht. Betrachtet man die Rubenssche Dispersionskurve des Reflexionsvermögens für den Baryt, so sieht man, daß im Gebiete zwischen 20 und 40 μ die DK. konstant ist und nur einen sehr geringen Wert hat, längs aller drei Achsen. In diesem Gebiete (20 bis 40 μ) beteiligen sich aber bereits die inneren Schwingungen an der Polarisation. Erst hinter den äußeren Schwingungen begegnen wir größeren DK.-Werten, wobei die DK. längs der b-Achse sich deutlich von den anderen abhebt. Von den Atomen jeder SO_4-Gruppe sind S und 2 O in derselben Ebene wie das Kation, d.h. in der b-Ebene. Die Ionenpolarisation ist am stärksten senkrecht zu dieser Ebene.

1) H. Rubens und Ch. Liebisch, Sitzungsber. preuß. Ak. Wissensch., S. 210 und 876, 1919.

Man kann also schließen, daß die Ionenschwingungen längs der b-Achse sich in bedeutend stärkerem Maße an der Polarisation beteiligen.

Bis jetzt haben wir nur von jedem einzelnen Kristall bezüglich seiner verschiedenen Achsen gesprochen. Das Studium der Serie der Kristalle zeigt uns, daß bei den 2 isomorphen Erdalkalien die Ionenpolarisation abnimmt, wenn die Atomnummer des Kations sowie die Dimensionen der Elementarzelle zunehmen. Dies ist in Übereinstimmung mit unseren früheren Ergebnissen. Für das Blei finden wir wieder einen höheren Wert der Ionenpolarisation, den man auf dieselbe Weise erklären kann, wie bei den kubischen Nitraten.

II. Gruppe der rhomboedrischen Karbonate.

Für jeden Kristall ist die Ionenpolarisation größer, wenn das elektrische Feld senkrecht zur CO_3-Gruppe ist (d. h. parallel zur optischen Achse) als im Falle, wo das Feld parallel zur CO_3-Gruppe ist (senkrecht zur optischen Achse).

Die 4 Atome der CO_3-Gruppe befinden sich in derselben Ebene[1]) und diese Gruppen verteilen sich auf parallele Ebenen. Die Kationen befinden sich ebenfalls in parallelen Ebenen zwischen den

1) Siehe z. B. H. Brasseur, Structure et Propriétés optiques des carbonates. Actualités scientifiques et industrielles, Paris (Hermann) 1934.

Tabelle III.
Struktur-Typus G_1 — Koordinationszahl: 6.

Formel	Name	Z	$n_a = n_b$	n_c	d	$\varepsilon_a = \varepsilon_b$	ε_c	$\frac{\varepsilon_{a,b} - n^2_{0\,a,b}}{\varepsilon_{a,b} - 1}$	$\frac{\varepsilon_c - n^2_{0\,c}}{\varepsilon_c - 1}$
$MgCo_3$	Magnesit	12	*Li* 1,712 *Na* 1,717 *Tl* 1,721	1,526 1,528 1,530	2,52	6,91	8,1	0,684	0,816
$CaCO_3$	Calcit	20	*C* 1,654 *D* 1,658 *F* 1,668	1,484 1,486 1,491	2,85	8,5[2])	7,56[2])	0,775	0,825
$CaMg(CO_3)_2$	Dolomit		*D* 1,692	1,506		7,80[1])	6,80[1])	0,726	0,779
$MnCo_3$	Rhodochrosit	25	*D* 1,814	1,597	2,62	8,22	7,09	0,681	0,746
$FeCO_3$	Siderit	26	*Li* 1,864 *Na* 1,872 *Tl* 1,880	1,628 1,631 1,834	2,61	7,9[1])	6,9[1])	0,655	0,726
$ZnCO_3$	Smithsonit	30	*Na* 1,882	1,612	2,52	9,4[3])	9,3[3])	0,699	0,808

1) W. Schmidt, siehe Note 1, Tab. II. 2) R. Fellinger, Ann. d. Phys. **7**, 333, 1902.
3) Th. Liebisch und H. Rubens, Berl. Sitz. 1921, S. 211.

Ebenen der CO_3-Gruppe. Gerade in der Richtung senkrecht zu diesen Ebenen ist die Ionenpolarisation am stärksten. Diese Ionenpolarisation kann zurückgeführt werden entweder hauptsächlich auf die Schwingungen $C-O$ der CO_3-Gruppe, welche disymmetrisch ist bezüglich des Kohlenstofftetraeders (im Gegensatz zur SO_4-Gruppe), oder auf die Schwingungen CO_3-Kation. Im ersten Falle ist die Ionenpolarisation am stärksten in der Ebene senkrecht zur Schwingung $C-O$, im letzten Falle in der Ebene der Schwingung Anion–Kation. Wenn wir, wie im Falle der Sulfate, die Messungen des Reflexionsvermögens im Ultrarot (siehe Cl. Schäfer und M. Schubert[2]) für das kurzwellige und Rubens [l. c.] für das langwellige) heranziehen, so können wir daraus schließen, daß die hohen DK.-Werte in unseren Messungen auf die Schwingung CO_3-Kation zurückzuführen sind.

Wenn wir andererseits die ganze Gruppe betrachten, so finden wir weder einen Einfluß der Atomnummer noch des Abstandes d zwischen den parallelen Ebenen. Dies kann vielleicht darauf zurückgeführt werden, daß die Messungen von verschiedenen Autoren stammen und die Verschiedenheit in den DK.-Werten nur gering ist.

III. Gruppe der orthorhombischen Karbonate.

Für die 4 Karbonate ist der Brechungsindex längs der b-Achse ein wenig größer als der längs der a-Achse und ganz deutlich größer als der längs der c-Achse. Die DK. dagegen nehmen regelmäßig folgendermaßen ab: $\varepsilon_a > \varepsilon_b > \varepsilon_c$.

Die Ionenpolarisation ist am schwächsten längs der b-Achse. Die CO_3-Gruppen befinden sich hier ebenfalls in Parallelebenen und die Kationen in dazwischenliegenden Parallelebenen.

Tabelle IV.
Struktur-Typus G_2 — Koordinationszahl: 9.

Formel	Name	Z	Dimension der Elementarzelle in Å			n_a	n_b	n_c	ε_a	ε_b	ε_c	$\frac{\varepsilon_a - n^2_{0a}}{\varepsilon_a - 1}$	$\frac{\varepsilon_b - n^2_{0b}}{\varepsilon_b - 1}$	$\frac{\varepsilon_c - n^2_{0c}}{\varepsilon_c - 1}$
			a	b	c									
$CaCO_3$	Aragonit	20	4,95	7,95	5,73	*C* 1,677 *D* 1,681 *F* 1,690	1,681 1,685 1,694	1,528 1,530 1,534	12,82	8,09	6,64	0,851	0,751	0,769
$SrCO_3$	Strontianit	38	5,12	8,40	6,08	*Li* 1,662 *Na* 1,666 *Tl* 1,670	1,664 1,668 1,673	1,518 1,520 1,522	7,69	7,56	6,58	0,745	0,736	0,783
$BaCO_3$	Withérit	56	5,25	8,83	6,54	*D* 1,676	1,677	1,529	7,8[1])	7,5[1])	6,35[1])	0,753	0,721	0,736
$PbCO_3$	Cérusit	82	5,17	8,47	6,15	636 2,060 578 2,074 513 2,092	2,062 2,076 2,093	1,993 1,802 1,914	25,4[1])	23,2[1])	19,2[1])	0,880	0,865	0,888

1) W. Schmidt, l. c.
2) Cl. Schäfer und M. Schubert, Ann. Phys. **50**, 330, 1916.

Die Ionenpolarisation ist also am schwächsten längs der Richtung parallel zu diesen Ebenen (sie war am stärksten in einer dazu senkrechten Richtung in den rhomboedrischen Karbonaten). Bei den Sulfaten entsprach die stärkste Ionenpolarisation der kleinsten Achse. Hier entspricht die schwächste Ionenpolarisation der weitaus größten Achse. Es gibt also eine zweifache Analogie.

Auch für diese Klasse kann man aus den Reflexionsmessungen im Ultrarot schließen, daß es sich um die Schwingung CO_3-Kation handelt.

Wenn wir die Reihe der 4 untersuchten Körper betrachten, so finden wir für das Blei dieselben charakteristischen Eigenschaften, wie in der Gruppe der Nitrate und Sulfate.

Für die Erdalkalikarbonate scheinen diese Regelmäßigkeiten auch vorhanden zu sein, speziell längs der b-Achse, aber die geringen Unterschiede in den DK.-Werten und die Tatsache, daß die Messungen von verschiedenen Autoren ausgeführt worden sind, gestatten es nicht, definitive Schlüsse zu ziehen.

IV. Platin-Cyanide.

Wir haben eine Reihe von Platin-Cyaniden (erdalkalisch) studiert, welche uns von Herrn Prof. A. de Rassenfosse zur Verfügung gestellt wurden, wofür wir ihm hier bestens danken. Diese Körper haben im Gegensatz zu den der 3 ersten untersuchten Klassen Kristallwasser. Bezüglich der Struktur kristallisieren diese Körper, obwohl sie chemisch sehr verwandt sind, in mehreren verschiedenen Systemen. Aus theoretischen Überlegungen von Pauling[1]) folgt, daß dieser Autor die Gruppe $Pt(CN)_4$ für eine ebene Gruppe hält, d. h. daß die CN-Gruppen, als Radikale aufgefaßt, sich an den Ecken eines Viereckes befinden, dessen Mittelpunkt vom Platin besetzt ist. Die folgende Tabelle enthält unsere Resultate:

Tabelle V.

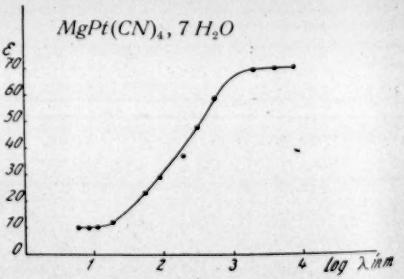
Formel	Z	n_a	n_b	n_c	ε_a	ε_b	ε_c	Kristallsystem
$MgPt(CN)_4\,7\,H_2O$	12	C 1,554 D 1,558	1,554 1,558	1,905 1,910	5,9	5,9	10,2	Quadratisch
$CaPt(CN)_4\,5\,H_2O$	20	668 1,708 588 1,767 502 1,949	1,638 1,644 1,655	1,615 1,622 1,633	7,11	5,17	6,49	Orthorhombisch
$SrPt(CN)_4\,5\,H_2O$	38				(110) 5,81	5,09	7,69	Monoklin
$BaPt(CN)_4\,4\,H_2O$	56				(110) 5,53		(011) 9,50	Monoklin

Brechungsindizes nach A. N. Winchell, The Optic & Microscopic Characters of Artificial Minerals Madison (1927).

Wir sehen, daß die DK. in der Richtung senkrecht zur Spaltfläche deutlich höher ist als die DK. in der Richtung der Spaltfläche. Die Spaltflächen sind für *Mg* 001 (c), für *Ca* 100 (a), für *Sr* 001 (c), für *Ba* 001 (c).

Diese verschiedenen DK. zeigen keine Dispersion außer für die Magnesiumverbindung, welche mit 7 Molekülen Wasser kristallisiert.

Die folgende Figur zeigt den klassischen Verlauf der Dispersionskurve, ähnlich der, die der eine von uns beim Eis gefunden hat[2]): 1. Zone der schwachen und konstanten DK., wo die permanenten Dipole sich an der Polarisation nicht beteiligen. 2. Zone der Dispersion zwischen 19 und 2000 Metern. 3. Schließlich wiederum eine Zone einer konstanten und hohen DK. Diese Dispersion findet sich nur längs der Richtung senkrecht zu 001, welches auch die Spaltfläche darstellt. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich einem Teile des Kristallwassers zuzuschreiben, das nur schwach gebunden ist. Die Messungen wurden nämlich bei 20° C ausgeführt, während der Kristall bei 32° C schon zwei Moleküle Wasser verliert. Bemerkenswert ist das Ergebnis, daß diese Dispersion nur längs einer Achse auftritt. Der



Anfang der Dispersion ist, wie die Debyesche Theorie es voraussehen läßt, von einer starken Absorption begleitet[3]).

1) L. Pauling, Phys. Rev. **37**, 1185, 1931.
2) J. Errera, Journ. de Phys. (6) **5**, 304, 1924.
3) P. Debye. Siehe z. B. Polare Molekeln. Leipzig (S. Hirzel) 1929.

Anhang.

Wir führen noch einige weitere Beispiele an, in denen das Kristallwasser eine ähnliche Rolle zu spielen scheint[1]).

$CuSO_4$, 5 H_2O. Folgende Tabelle zeigt die Dispersion für einen Einkristall. Die Kondensatorflächen waren gebildet durch 2 Aluminiumplättchen, die mit Hilfe einer Lösung von Kanada-Balsam in Xylol auf dem Kristall geklebt waren (Fläche 110).

Tabelle VI.
$CuSO_4$, 5 H_2O.

t: 18°		t: 45°	
λ in km	ε	λ in km	ε
0,3	6,7	0,5	7,1
0,5	6,7	1,9	8,6
1,9	7,9	130	14,5
7	8,3	444	14,7
23	9,4		
60	10,8		
130	10,8		

Wir sehen, daß die Dispersion zunimmt mit steigender Temperatur. Die DK. sind unabhängig von der elektrischen Feldstärke, im Bereiche von 50–700 Volt/cm. Ähnliche Kurven findet man für komprimiertes Kupfersulfat.

$Na_2S_2O_3$, 5 H_2O. Pulver. Dieses Salz wurde unter einem Druck von 16 Tonnen komprimiert und hatte dann eine Dichte zwischen 1,7 und 1,8. Durch das Komprimieren wird wahrscheinlich etwas Kristallwasser frei und für eine bestimmte Konzentration dieses Wassers findet man hier ähnliche Dispersionskurven, wie wir sie beim Eis und $MgPt(CN)_4$, 7 H_2O gesehen haben. Für diese Hypothese sprechen folgende Erscheinungen:

1. Die chemische Analyse ergibt für das Ausgangsprodukt in Pulverform die Formel mit 5 H_2O; für das Produkt, das die Dispersion zeigt, findet man etwas weniger, wobei aber die Zahl viel näher an 5 als an 4 H_2O liegt.

2. Unmittelbar nach der Kompression ist das Produkt sehr feucht, so daß eine DK.-Messung wegen zu großer Leitfähigkeit überhaupt nicht ausführbar ist; erst nachdem das ausgetriebene Kristallwasser teilweise verdampft ist, findet man die sehr starke Dispersion. Läßt man das Produkt noch weiter trocknen, so nimmt die Dispersion ab, während gleichzeitig der Ohmsche Widerstand zunimmt.

3. Bringt man das getrocknete Produkt in eine feuchte Umgebung, so nimmt es zwar Feuchtigkeit an, ohne aber ein neuerliches Ansteigen der Dispersion zu zeigen. Es scheint daher, daß letztere allein durch die infolge der Kompression im Körper eingeschlossenen freien Moleküle des Kristallwassers bedingt ist und nicht durch die von außen aufgenommene Feuchtigkeit.

4. Versuche, ausgeführt an einer geschmolzenen Hyposulfitplatte, ergaben eine sehr schwache Dispersion. Bei einem Einkristall ist die Dispersion etwas ausgesprochener, aber noch immer viel schwächer als im Falle der komprimierten Salze.

5. Die Dispersion ist sehr temperaturabhängig.

Folgende Tabellen (VII und VIII) zeigen die Resultate.

Tabelle VII.
$Na_2S_2O_3$, 5 H_2O.

I[1])		II[2])	
λ in km	ε	λ in km	ε
0,5	7,6	0,5	5,9
1,9	11,6	1,9	7,8
23	40,2	23	15,3
130	63,4	130	29,3
444	74,7	444	42 7

1) 15 Stunden nach der Kompression bei Gegenwart von $CaCl_2$.
2) 24 Stunden danach.

Tabelle VIII.
$Na_2S_2O_3$, 5 H_2O.

	t: 28°	t: 15°	t: 0,7°
λ in km	ε	ε	ε
1,9	7,6	7,2	6,3
11	16,3	11,5	—
23	22,9	14,5	9,4
130	44,7	24,2	13,9
444	46	32,7	17
882	46,6	40,2	18,9

Zusammenfassung.

Wasserfreie Kristalle: Die Ionenpolarisation herrührend von den Ionenschwingungen erklärt den Unterschied zwischen ε und n_0^2. Für Körper einer Familie ist der Anteil der Gesamtpolarisation der von den Ionen herrührt um so stärker, je kleiner der Ionenradius, je kleiner der Ionenabstand und je kleiner die Elektronendeformierbarkeit ist. Beispiele: kubische Erdalkali und Bleinitrate.

Messungen dieser Ionenpolarisation längs der Achsen gestatten die Lokalisierung der Ionenschwingungen im Gitter. Beispiele: orthorhombische Karbonate und Sulfate, rhomboedrische Karbonate.

Hydrate: Untersuchung der Dispersion, verursacht durch das Kristallwasser: Die Anwesenheit von Kristallwasser bedingt das Auftreten einer Dispersion längs einer Achse für das $MgPt(CN)_4$, 7 H_2O.

Universität Brüssel.

(Eingegangen 17. Februar 1933.)

1) Vorgetragen: Kongreß Leningrad 1932 (J. Errera).

Über die Fluoreszenz der reinen Salze der Seltenen Erden.

Von R. Tomaschek und O. Deutschbein.

Die seltenen Erden zeigen bei Einbettung in farblose Grundmaterialien eine prächtige Phosphoreszenz unter dem Einfluß von kurzwelligem Licht oder Kathodenstrahlen. In den meisten Fällen genügen zur Erzeugung dieser Leuchterscheinungen Konzentrationen der Seltenen Erden von 0,001 Proz. bis 1 Proz. Wegen dieser minimalen benötigten Mengen, der großen Schärfe und der charakteristischen Anordnung der Linien sind diese Emissionsspektren ein ausgezeichnetes Hilfsmittel zur analytischen Erkennung der Verunreinigungen von Präparaten der seltenen Erden. Diese Spektren bieten aber auch, wegen der großen Zahl von Stoffen, in die sie leuchtfähig eingebettet werden können, eine Möglichkeit, die Kraftfelder im Innern der festen Körper und vor allem ihre Änderungen von Stoff zu Stoff zu untersuchen[1]). Die Frage, ob die reinen Salze der seltenen Erden leuchtfähig sind, war bis jetzt noch sehr zweifelhaft[2]). Es ist zwar eine sehr schwache Fluoreszenz der reinen wässerigen Lösungen im Ultraviolett bekannt[3]), die aber nur sehr verwaschene Banden zeigt und offenbar in gar keinem Zusammenhang mit der scharfen Linienemission der seltenen Erdphosphore steht. Eine Nachprüfung dieses Verhaltens, die der eine von uns (R. T.) gemeinsam mit Herrn L. Harres im Jahre 1929 vornahm, bestätigte dieses Ergebnis. Die Erregung erfolgte mit *Fe*, bzw. *Cd* und *Al*-Funken. Die von Stark und Steubing bei einer wässerigen Lösung von $ErCl_3$ gefundene Bande $\lambda = 315–405$ mμ schien etwas nach längeren Wellen verschoben (310–425 mμ), außerdem wurde noch eine zweite Bande bei 440–500 mμ beobachtet. Die Fluoreszenz des *Er* ist am stärksten. Es wurden außerdem noch $PrCl_3$ und $Nd_2(SO_4)_3$ in Wasser gelöst untersucht, wobei weniger ausgeprägte Erscheinungen auftreten. Die bei Didymchloridlösungen festgestellten Banden $\lambda = 220–265$ mμ und $\lambda = 265–310$ mμ wurden bei *Pr* wiedergefunden. Dieses scheint außerdem noch eine Doppelbande von 360–480 mμ, mit einem Minimum bei 430 mμ zu zeigen. Das $Nd_2(SO_4)_3$ zeigt eine schwache Emission bei 240–250 mμ und bei 350–480 mμ. Alle diese Banden zeigen keine Struktur, soweit sich aus den Spektrogrammen, die mit ziemlich breitem Spalt (entsprechend etwa 5 mμ im mittleren Bereich) aufgenommen sind, beurteilen läßt.

Im Verlauf einer Arbeit über den Zusammenhang zwischen den oben erwähnten Emissionsspektren in festem Grundmaterial und den Absorptionsspektren der reinen Salze der seltenen Erden[1]) konnten wir feststellen, daß auch die reinen Salze der seltenen Erden eine Fluoreszenz von auffallender Helligkeit geben.

Wir untersuchten die Hydrate der Sulfate, von denen uns einige sehr reine Proben, die wir noch Herrn Auer von Welsbach verdanken, zur Verfügung standen. Zur Erregung wurde ein Kohlebogen mit einem Schottschen Violett-Ultraviolettfilter, kombiniert mit $CuSO_4$-Lösung, benutzt.

Unter diesen Umständen zeigt insbesondere das Europiumsulfat eine prächtige rote Fluoreszenz. Auch Terbiumsulfat fluoresziert stark mit weißgrünlicher Farbe. Hingegen zeigen Samarium und Dysprosium mäßigeres Leuchten und unsere Proben von Holmium- und Erbiumsulfat wiesen keine merkliche Emission auf.

Nach Entfernung des Kristallwassers aus dem Samariumsulfat (durch Erhitzen auf etwa 500°) zeigte das wasserfreie Salz noch merkliche Fluoreszenz, aber mit etwas verändertem Spektrum. Verunreinigungen der Präparate zeigen sich durch ihr eigenes charakteristisches Spektrum an. So konnten wir in unserem Samariumpräparat Spuren von Europium feststellen. Die Helligkeit der Spektren der Verunreinigungen entspricht etwa der Größenordnung ihrer Konzentration. Es ist also kein besonderer Leuchteffekt wie bei den im Anfang erwähnten Fremdstoffphosphoren feststellbar. Die Lage der Spektren der Verunreinigung weicht ein wenig von der des entsprechenden reinen Salzes ab, was durch den Unterschied der Kraftfelder der Umgebung in beiden Fällen gut verständlich ist. Die Verschiebung betrug bei Europium in Samariumsulfat etwa 1 cm^{-1}.

Wie Fig. 1 zeigt, sind die Fluoreszenzspektren sehr scharf, besonders bei tiefer Temperatur. Der entscheidende Beweis dafür, daß wirklich die Ionen der reinen Salze die Träger der Emission sind, wird dadurch geliefert, daß die Fluoreszenzspektren der reinen festen Salze so weitgehend als es zu erwarten ist, mit den eingangs erwähnten Phosphoreszenzspektren der Fremdstoffphosphore übereinstimmen. In Fig. 2[2]) ist dieser Vergleich durchgeführt, und

1) R. Tomaschek, Physik. Zeitschr. **33**, 878, 1932.

2) Siehe z. B. Geiger-Scheel, Handb. d. Physik, 2. Aufl. **23**, 1, 276, 1933.

3) J. Stark und Steubing, Physik. Zeitschr. **9**, 668, 1908.

1) R. Tomaschek und O. Deutschbein, Zeitschr. f. Physik, 1933.

2) Die Phosphoreszenzspektren nach den Messungen von R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **84**, 329, 1927 und S. Fagerberg, Nova Acta Soc. Sci. Upsaliensis, IV, **7**, Nr. 6, 1931.

außerdem sind auch die Absorptionsspektren der reinen Salze angegeben. Die vollkommene Übereinstimmung in der Lage der einzelnen Gruppen

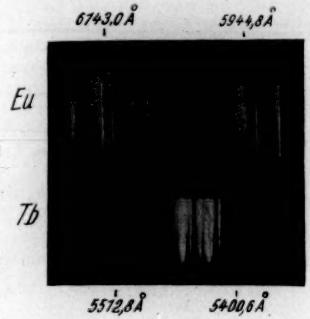


Fig. 1. Gruppen aus den Fluoreszenzspektren der Sulfate von *Eu* und *Tb* bei — 180°.

in beiden Arten von Spektren zeigt unzweifelhaft, daß die Fluoreszenz den Ionen der reinen Salze zukommt.

Es handelt sich also um einen Typ der Emission, wie er ähnlich bei den Uranyl-Salzen und den Platinzyanüren auftritt. Auch die Dauer der Fluoreszenz ist von gleicher Größenordnung.

Wie man aus Fig. 2 sieht, koinzidieren manche Emissionslinien mit Absorptionslinien; dagegen entsprechen manchen Emissionsgruppen keine Absorptionsgruppen. Diese Zusammenhänge werden an anderer Stelle eingehend untersucht.

Wie bereits früher ausgeführt[1]), können diese Spektren als Elektronenübergänge bei unveränderter Hauptquantenzahl, als durch Starkeffekte und Gitterschwingungen modifizierte Multipletts aufgefaßt werden. Auch einer aus Fig. 2 ersichtlichen Beobachtung scheint diese Deutung sehr gut zu entsprechen. Die Distanz der Hauptgruppen des Europiums ist im Oxyd größer als im Sulfat. Diese Differenz der Aufspaltung der Multipletts müßte seine Ursache in einer kleinen Änderung der Abschirmungskonstante σ_2, die in der Form $(Z-\sigma_2)^4$ in die Formel für die Aufspaltung eingeht, haben. Tatsächlich haben Cabrera und Duperier beobachtet,

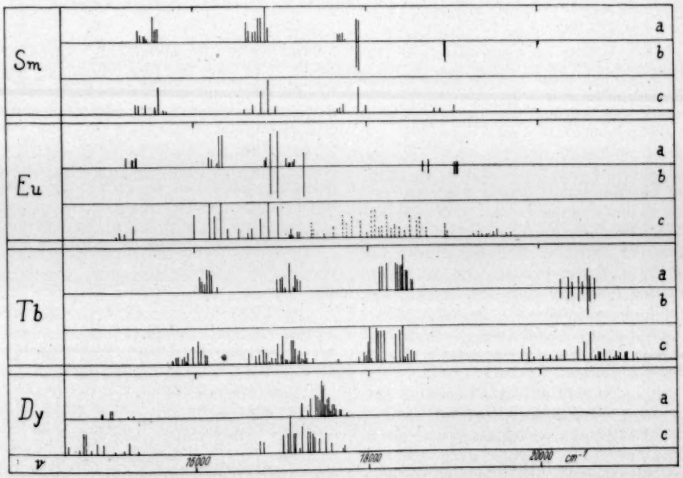


Fig. 2. Vergleich der Fluoreszenzspektren der hydratisierten Sulfate (*a*) und der Absorptionsspektren (*b*), sowie der Phosphoreszenzspektren (*c*) in verschiedenem Grundmaterial [$SrSo_4$ für *Sm*; *CaO* für *Eu*, *Tb*, *Dy*].

daß die magnetische Suszeptibilität von Eu^{+++} für das Sulfat und Oxyd etwas verschieden sind. Van Vleck und A. Frank haben gezeigt, daß dieser Unterschied durch eine Änderung der Abschirmungskonstante erklärt werden kann[2]). Legt man die von diesen Autoren für die Abschirmungskonstante aus den Beobachtungen

1) S. Anmerkung 1, S. 374, linke Spalte.
2) Van Vleck, El. and magn. Susceptibilities, Oxford, 251, 1932.

von Cabrera und Duperier berechneten Werte zu Grunde, so erhält man eine Änderung der Aufspaltung des Multipletts, die in sehr guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen ist. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die Spektren des Samariums.

Wir sind der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft für die Überlassung des verwendeten Spektrographen sowie für die Gewährung eines Forschungsstipendiums (O. D.) zu Dank verpflichtet.

Marburg/Lahn, Physikalisches Institut der Universität, 20. Febr. 1933

(Eingegangen 23. Februar 1933.)

Nachtrag. — Dank dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn Professor W. Prandtl war es mir möglich, in seinem Laboratorium noch einige weitere wässerige Lösungen von Salzen seltener Erden auf ihre Fluoreszenzfähigkeit zu untersuchen. Als Lichtquelle diente eine Kohlenbogenlampe mit *VUV*-Filter. Es ergab sich, daß unter diesen Bedingungen Europiumlösungen eine prächtige rote Fluoreszenz zeigen und zwar sowohl in Chloriod- als auch in Nitratlösungen. Auch starker Gehalt an Samarium stört die Fluoreszenz nicht. Sehr stark konzentrierte Europiumlösungen scheinen aber schwächere Emission und mehr grünliche Färbung (vielleicht infolge Reabsorption) zu geben. Das Spektrum besteht aus schmalen Banden, deren Lage im wesentlichen mit der der Emission im festen Zustand übereinstimmt. Starke grünliche Fluoreszenz zeigten ferner etwas terbiumhaltige Dysprosiumlösungen; auch hier scheint Übereinstimmung der schmalen Emissionsbanden mit denen im festen Zustand vorzuliegen. Die übrigen untersuchten Lösungen (*Nd*, *Pr*, *Er*, *Ho*, *Sm*) wiesen entsprechend dem schon im Anfang dieser Arbeit erwähnten Befund nur schwache und nicht sichere Andeutungen von Fluoreszenz bei dieser Erregung mit relativ kleiner Intensität auf.

Es ergibt sich also die bemerkenswerte Tatsache, daß dieselben Ionen, die im festen Zustand Fluoreszenz zeigen, dies auch in derselben Reihenfolge der Helligkeit in Lösungen tun. Demnach ist zu erwarten, daß auch Terbiumlösungen starke und zwar grünlichweißliche Fluoreszenz zeigen. Die Fluoreszenzfähigkeit ist also eine Eigenschaft der Ionen der seltenen Erden selbst. Hierbei läßt sich der merkwürdige Zusammenhang feststellen, daß das Europiumion, das so außerordentlich hell leuchtet, auch ganz besonders scharfe, für dieses Element sehr charakteristische Linien zeigt. Dies deutet darauf hin, daß die betreffenden Terme von den äußeren Molekularfeldern ganz besonders wenig gestört werden. Offenbar hängt mit dieser Ungestörtheit auch die starke Fluoreszenzfähigkeit zusammen. Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Prof. Prandtl dafür, daß er mir die Untersuchung dieser Lösungen ermöglichte, auf das herzlichste danken.

R. Tomaschek.

München, 28. Februar 1933.

(Eingegangen 3. März 1933.)

Über eine Fehlerquelle bei Kapazitätsmessungen mit empfindlichen Elektrometern.

Von Erna Sienkiewicz.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz Nr. 85.)

Mir war die Aufgabe zugefallen, die Kapazität eines Ionisationsgefäßes, welches zur Messung von Radiumemanation dienen sollte, zu ermitteln. Ich verwendete dazu einen Wulfschen Meßkondensator[1]) und ein Elster-Geitelsches Einfadenelektrometer[2]).

Die Werte, die ich erhielt, waren etwa um 10 Proz. kleiner, als jene, die mein Vorgänger E. Schmid[3]) für dasselbe Ionisationsgefäß mit demselben Elektrometer und gleichem Wulfschen Kondensator erhalten hatte.

Beim Versuch, die Ursache dieser Unstimmigkeit aufzufinden, entdeckte ich eine Fehlerquelle, die, wie es scheint, bisher nicht bemerkt worden ist und über die ich daher im folgenden kurz berichten will.

Die Methode, die ich zur Kapazitätsmessung verwendete, war die folgende, von Wulf[1]) als Methode 2 angegeben.

Der Leiter L, dessen Kapazität bestimmt werden soll – in meinem Fall die Innenelektrode des Ionisationsgefäßes samt Elektrometer – wird an den Wulfschen Kondensator geschaltet und zu einem bestimmten Potential V aufgeladen. Hierauf wird der Kondensator durch eine kleine seitliche Verschiebung abgeschaltet. Dadurch sinkt das Potential von L ein ganz klein wenig auf V'. Hierauf wird L entladen und dann wieder an den Wulfschen Kondensator geschaltet.

Schließlich wird an der Kurbel des Kondensators solange gedreht, bis sich das ursprüngliche Potential V wieder hergestellt hat. n sei die Zahl der dazu nötigen Schraubenumdrehungen,

1) Physik. Zeitschr. **26**, 353, 1925.
2) Physik. Zeitschr. **10**, 664, 1909.
3) Wien. Ber. IIa **140**, 27, 1931.

nk die entsprechende Kapazitätsverminderung des ganzen Systems. Die Berechnung der Kapazität von L erfolgt nun gewöhnlich in folgender Weise. Es sei γ die gesuchte Kapazität von L, C_1 die Kapazität von L samt angeschaltetem Kondensator beim Beginn der Messung, C_2 die Kapazität desselben Systems am Ende der Messung; es ist also $C_1 - C_2 = nk$. Die ursprünglich auf dem ganzen System sitzende Elektrizitätsmenge sei e.

Es gilt dann:

$$e = C_1 \cdot V\,; \tag{1}$$

wird L vom Kondensator getrennt, so sitzt auf ihm die Elektrizitätsmenge

$$e' = \gamma \cdot V', \tag{2}$$

die zur Erde abgeleitet wird. Die Elektrizitätsmenge, die nach abermaligem Anschalten von L an den Wulfschen Kondensator auf dem gesamten System sitzt, ist daher

$$e - e' = C_2 V\,.$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich daher:

$$\gamma = (C_1 - C_2)\frac{V}{V'} = nk\frac{V}{V'}. \tag{3}$$

Bei meinen Messungen, deren Resultate ich weiter unten anführe, war V' von V so wenig verschieden, daß innerhalb der Meßfehler unbedenklich $V/V' = 1$ gesetzt werden konnte; außerdem habe ich mich wiederholt davon überzeugt, daß die Isolation immer so gut war, daß dadurch keine Fehler entstehen konnten. Die Änderung der Empfindlichkeit des Einfadenelektrometers wurde bei konstant gehaltener Schneidendistanz nur durch Änderung der Schneidenspannung bewirkt.

In Tabelle I und II sind als Beispiel in der 4. Spalte die Resultate einiger Kapazitätsmessungen nach der eben beschriebenen Methode eingesetzt. Die zu messende Kapazität war die des Elektrometers; sie ist mit γ_+ bzw. γ_- bezeichnet, je nachdem das Elektrometer bei der Messung positiv oder negativ aufgeladen war. Die Zahlenwerte von γ_+ und γ_- in den Tabellen sind Mittelwerte aus je fünf Einzelmessungen, ihr mittlerer Fehler beträgt etwa 1–2 Proz. In der zweiten Spalte ist die Empfindlichkeit ε_0 des Elektrometers in Skalenteilen pro Volt angegeben; die Eichkurve konnte genügend genau als Gerade betrachtet werden; in der 5. Spalte ist $\overline{\gamma}$, das harmonische Mittel von γ_+ und γ_- eingesetzt.

Daß die Kapazität eines Elektrometers mit zunehmender Empfindlichkeit wachsen kann, ist schon seit den Untersuchungen von F. Harms[1]) bekannt und neuerdings wieder von Dees[1]) nachgewiesen worden. Aus den Werten der γ in obigen Tabellen würde sich aber ergeben, daß bei gleicher Empfindlichkeit die Kapazität bei positiver und negativer Aufladung ganz verschieden ist. Das ist natürlich unmöglich und zeigt, daß in der Messung der Kapazität des Elektrometers ein Fehler stecken muß.

Eine sehr naheliegende Annahme für diese Fehlerquelle ist die Nichtberücksichtigung etwa vorhandener Kontaktpotentialdifferenzen. Und in der Tat läßt sich leicht zeigen, daß, wenn Kontaktpotentialdifferenzen vorhanden sind, sie sich bei der von mir verwendeten Meßmethode stark bemerkbar machen müssen.

Weist der Leiter L, dessen Kapazität gemessen werden soll, eine Kontaktpotentialdifferenz π gegen die geerdete Hülle des Elektrometers auf, dann ist in Gleichung (1) für V, $V+\pi$ zu setzen, so daß

$$e = C_1 (V + \pi) \tag{1'}$$

wird. Ebenso ändert sich der Wert von e' nach Gleichung (2) in:

$$e' = \gamma (V' + \pi')\,. \tag{2'}$$

Wird jetzt L zur Erde abgeleitet, so wird nicht die ganze Elektrizitätsmenge $\gamma (V' + \pi')$ sondern nur $e'' = \gamma V'$ abgeleitet. Daher ergibt sich analog wie oben, wenn L wieder an den Wulfschen Kondensator angeschaltet und dieser so variiert wird, daß das ursprüngliche Potential V wieder vorhanden ist

$$e - e'' = C_2 (V + \pi) = C_1 (V + \pi) - \gamma V'$$

und daraus:

$$\gamma = nk\frac{V}{V'}\left(1 + \frac{\pi}{V}\right). \tag{3'}$$

Wenn das Elektrometer so empfindlich ist, daß zur Kapazitätsmessung nur Spannungen von der Größenordnung der Kontaktpotentialdifferenz verwendet werden können, so kann, wie aus (3') zu ersehen ist, die Berechnung der Kapazität nach Formel (3), also ohne Berücksichtigung von π, Fehler von 100 und mehr Prozent ergeben. Um die Kontaktpotentialdifferenz zu eliminieren, braucht man also mindestens zwei Messungen bei verschiedenem Potential und bei gleicher Empfindlichkeit des Elektrometers, z. B. V_1 und V_2. Es muß dann sein:

$$\gamma = n_1 k\frac{V_1}{V_1'}\left(1 + \frac{\pi}{V_1}\right) = n_2 k\frac{V_2}{V_2'}\left(1 + \frac{\pi}{V_2}\right). \tag{4}$$

Bezeichnet man $n_1 k\frac{V_1}{V_1'} = \gamma_1$ und $n_2 k\frac{V_2}{V_2'} = \gamma_2$,

1) Ann. Phys. (4) **10**, 816, 1903.

1) Physik. Zeitschr. **33**, 131, 1932.

so ergibt sich nach Elimination von π aus (4):

$$(V_1 - V_2)\frac{1}{\gamma} = \frac{V_1}{\gamma_1} - \frac{V_2}{\gamma_2} \qquad (5)$$

und

$$\pi\left(\frac{\gamma_1}{V_1} - \frac{\gamma_2}{V_2}\right) = \gamma_2 - \gamma_1. \qquad (6)$$

Aus den Gleichungen (5) und (6) kann γ und π berechnet werden.

Die Formeln vereinfachen sich, wenn man $V_2 = -V_1$ setzt, so wie das bei den oben angegebenen Messungen der Fall war; wir wollen für diesen Fall γ_+ für γ_1 und γ_- für γ_2, schreiben. Es wird dann

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\gamma_+} + \frac{1}{\gamma_-}\right) \qquad (5')$$

oder

$$\gamma = \frac{2\gamma_+\gamma_-}{\gamma_+ + \gamma_-} = \overline{\gamma} \qquad (5'')$$

und

$$\frac{\pi}{V_1} = -\frac{\gamma_+ - \gamma_-}{\gamma_+ + \gamma_-}. \qquad (6')$$

Nach den Formeln (5'') und (6') wurden nun $\overline{\gamma}$ und π berechnet; die Werte von π in Volt sind in der 5. Spalte der Tabellen I und II unterhalb der Werte für $\overline{\gamma}$ in Klammern eingesetzt und sind anscheinend durchaus plausibel.

Es erschien jedoch wünschenswert zur Kontrolle, noch nach einer anderen Methode zu messen, bei der die etwa vorhandenen Kontaktpotentialdifferenzen keine Rolle spielen. Eine solche Methode ist, wie man zeigen kann[1]), die von F. Harms angegebene und von L. Dees[2]) durchgeführte. Bei dieser Methode wird eine bekannte Ladung e durch Influenzierung auf das Elektrometer gebracht und das dadurch erzeugte Potential V aus dem Ausschlag des geeichten Elektrometers ermittelt. Die Kapazität γ_H des Elektrometers ist dann $\gamma_H = \frac{e}{V}$.

Zur Durchführung dieser Methode brachte ich, ganz so wie Dees, um den Elektrometerstiel einen Influenzierungsring an, dessen Influenzierungskoeffizient k mittels des Wulfschen Kondensators, der von der P.T.R. geeicht war, bestimmt wurde. Die auf dem Elektrometer influenzierte Elektrizitätsmenge e ergibt sich, wenn das Potential des Influenzierungsringes mit V_i bezeichnet wird, zu $e = kV_i$ und daher wird $\gamma_H = k\frac{V_i}{V}$.

1) Eine etwa vorhandene Kontaktpotentialdifferenz des Influenzierungsringes fällt bei der Rechnung heraus.

2) Physik. Zeitschr. **33**, 131, 1932.

Der Wert des Influenzierungskoeffizienten wurde durch eine größere Zahl von Messungen bestimmt und ergab den Wert $k = 1{,}161 \pm 0{,}004$ cm (gilt für Tabelle I); später mußte das Elektrometer zur Reinigung auseinandergenommen und daher auch der Influenzierungsring neu montiert werden. Der Influenzierungskoeffizient ergab sich jetzt etwas kleiner und zwar $k = 1{,}106 \pm 0{,}003$ cm (gilt für Tabelle II).

Nun wurden Vergleichsmessungen durchgeführt. Es wurde an die Schneiden des Elektrometers eine bestimmte Schneidenspannung V_s gelegt, die Empfindlichkeit ε_0 bestimmt, dann unmittelbar darauf eine Kapazitätsbestimmung nach Wulf Methode 2 und zwar sowohl mit positiver als mit negativer Aufladung ausgeführt und schließlich wurde die Kapazität nach der Deesschen Methode gemessen und zwar auch mit positiver und negativer Aufladung.

Die diesbezüglichen Messungen sind für die Zeit vom 23.–27. IV. 1932 in Tabelle I, für die Zeit vom 2.–7. VI. 1932 in Tabelle II zusammengestellt. Die Werte für γ_+, γ_- und γ_H sind Mittelwerte aus fünf aufeinanderfolgenden Messungen; ihr mittlerer Fehler beträgt etwa 1–2 Proz.

Aus den Zahlen der Tabelle I und II sieht man folgendes:

1. Die nach der Deesschen Methode erhaltenen Werte γ_H für die Kapazität des Elektrometers sind, wie es sein soll, innerhalb der Messungsfehler gleich groß für positive und negative Aufladung, während die nach der Wulfschen Methode erhaltenen Werte γ_+ und γ_-, besonders bei hoher Schneidenspannung, stark voneinander abweichen. In Tabelle I liegen die Werte von γ_H zwischen γ_+ und γ_-, in Tabelle II aber sind sie größer als γ_+.

2. Nach der Theorie des Elektrometers[1]) soll $\gamma_H = c_{11} + 2\alpha\varepsilon_0 V_s$ sein, wobei c_{11} der Maxwellsche Kapazitätskoeffizient und α eine Konstante ist. Wie man sich durch Eintragen der Beobachtungen auf Millimeterpapier überzeugen kann, ist diese Beziehung bei den Werten für γ_H innerhalb der Meßfehler erfüllt. Ich habe daher nach der Methode der kleinsten Quadrate die Werte von c_{11} und α ermittelt und erhalte für die Zahlen der Tabelle I $c_{11} = 3{,}08$ cm, $2\alpha = 1{,}73 \cdot 10^{-4}$ und für Tabelle II $c_{11} = 2{,}91$ cm, $2\alpha = 1{,}86 \cdot 10^{-4}$. In Kolonne 8 der Tabelle I und II sind dann die aus obiger Formel folgenden ausgeglichenen Werte für γ_H entsprechend den V_s der Kolonne 1 eingesetzt.

3. Das harmonische Mittel $\overline{\gamma}$ aus γ_+ und γ_- sollte den richtigen Wert der Kapazität des

1) Siehe z. B. H. Benndorf, Physik. Zeitschr. **34**, 335, 1933.

Tabelle I.

Vergleichende Bestimmung der Kapazität des Elektrometers nach der Wulfschen und Harmsschen Methode.

Schneidenspannung am Elektrometer V_s	Spannungsempfindlichkeit des Elektrometers ε_0	Spannung am Faden in Volt	γ_+ bzw. γ_-	$\bar{\gamma} = \frac{2\gamma_+\gamma_-}{\gamma_+ + \gamma_-}$ (π in Volt)	Spannung bei der Bestimmung von γ_H in Volt	γ_{H_+} bzw. γ_{H_-}	γ_H ausgeglichen aus der Kurve	π
± 36 Volt	2,05	+ 14,35	3,11	3,02	+ 13,20	3,07	3,06	$\pi_+ = -0,17$
	2,07	− 14,35	2,94	(− 0,40)	− 13,22	3,05		$\pi_- = -0,66$
± 57	3,66	+ 8,50	3,24	3,02	+ 8,70	3,08	3,12	$\pi_+ = -0,32$
	3,77	− 8,50	2,83	(− 0,57)	− 8,82	3,15		$\pi_- = -0,87$
± 74	5,44	+ 5,68	3,31	3,03	+ 5,81	3,18	3,18	$\pi_+ = -0,26$
	5,70	− 5,68	2,79	(− 0,48)	− 5,86	3,16		$\pi_- = -0,75$
± 91,8	8,91	+ 3,50	3,39	3,05	+ 3,47	3,26	3,25	$\pi_+ = -0,17$
	9,30	− 3,50	2,76	(− 0,36)	− 3,46	3,28		$\pi_- = -0,58$
± 107	12,71	+ 2,40	3,62	3,12	+ 2,58	3,32	3,32	$\pi_+ = -0,17$
	13,57	− 2,40	2,73	(− 0,34)	− 2,60	3,30		$\pi_- = -0,52$
± 125	28,8	+ 1,0	4,02	3,23	+ 1,012	3,77	3,75	$\pi_+ = -0,06$
	32,1	− 1,0	2,70	(− 0,20)	− 1,035	3,79		$\pi_- = -0,37$

Tabelle II.

Vergleichende Bestimmung der Kapazität des Elektrometers nach der Wulfschen und Harmsschen Methode. (Neue Aufstellung.)

Schneidenspannung am Elektrometer V_s	Spannungsempfindlichkeit des Elektrometers ε_0	Spannung am Faden in Volt	γ_+ bzw. γ_-	$\bar{\gamma} = \frac{2\gamma_+\gamma_-}{\gamma_+ + \gamma_-}$ (π in Volt)	Spannung bei der Bestimmung von γ_H in Volt	γ_{H_+} bzw. γ_{H_-}	γ_H ausgeglichen aus der Kurve	π
± 36 Volt	2,18	+ 13,8	2,79	2,75	+ 14,40	2,95	2,94	$\pi_+ = +0,80$
	2,09	− 13,8	2,72	(− 0,18)	− 14,51	2,93		$\pi_- = -1,06$
± 56,5	3,86	+ 8,22	2,82	2,75	+ 8,0	2,96	2,96	$\pi_+ = +0,44$
	3,71	− 8,22	2,69	(− 0,19)	− 8,0	2,96		$\pi_- = -0,85$
± 73	5,83	+ 5,57	2,85	2,75	+ 5,73	2,975	2,97	$\pi_+ = +0,24$
	5,77	− 5,57	2,67	(− 0,18)	− 5,75	2,97		$\pi_- = -0,62$
± 94	9,33	+ 2,80	2,88	2,79	+ 3,45	3,06	3,05	$\pi_+ = +0,18$
	8,94	− 2,80	2,70	(− 0,09)	− 3,48	3,04		$\pi_- = -0,34$
± 110	15,55	+ 2,0	3,02	2,92	+ 2,06	3,225	3,225	$\pi_+ = +0,14$
	14,50	− 2,0	2,84	(− 0,06)	− 2,07	3,21		$\pi_- = -0,26$
± 125	39,55	+ 0,9	3,60	3,48	+ 0,867	3,80	3,78	$\pi_+ = +0,05$
	33,90	− 0,9	3,38	(− 0,03)	− 0,886	3,75		$\pi_- = -0,098$

Elektrometers liefern; wie man aber aus den Zahlen der Kolonne 5 sieht, weichen die Werte von $\bar{\gamma}$ nicht unbeträchtlich von γ_H ab.

4. Woher das kommt, sieht man, wenn man sich mittels der korrekten Werte γ_H für die Kapazität des Elektrometers, aus den Werten von γ_+ bzw. γ_- die Kontaktpotentialdifferenzen berechnet. Nach Gleichung 3′ sollte ja

$$\gamma = \gamma_H = \gamma_+\left(1 + \frac{\pi}{V}\right) = \gamma_-\left(1 - \frac{\pi}{V}\right)$$

sein; das ist nun nicht der Fall, sondern aus γ_H und γ_+ errechnet sich ein anderes π als aus γ_H und γ_-. Es hat den Anschein als ob bei positiver Ladung ein anderer Wert der Kontaktpotentialdifferenz vorhanden ist als bei negativer.

5. In Kolonne 9 der Tabelle I und II sind die Werte für π bei positiver und negativer Ladung des Elektrometers (π_+, π_-), nach den Formeln

$$\pi_+ = \frac{\gamma_H - \gamma_+}{\gamma_+} V \quad \text{und} \quad \pi_- = \frac{\gamma_- - \gamma_H}{\gamma_-} V$$

ausgerechnet, eingetragen. In Tabelle I ist sowohl π_+ als auch π_- negativ, in Tabelle II ist π_+ positiv und π_- negativ. Hier sei gleich bemerkt, daß die Werte von π sehr unsicher sind, da die Differenzen von γ_H und γ_+ bzw. γ_- klein und daher mit einem erheblichen Fehler behaftet sind. Auch muß berücksichtigt werden, daß ein relativ kleiner konstanter Fehler in der Bestimmung von γ_H, γ_+ oder γ_- genügt, das Vorzeichen des π zu verändern. Die Fehler können jedoch

nicht so groß sein, daß der Unterschied zwischen π_+ und π_- ganz dadurch verwischt würde.

Diese Veränderlichkeit der Kontaktpotentialdifferenzen ist sehr auffallend und merkwürdig. Ich habe daher noch eine Reihe von Versuchen angestellt, um den Einfluß des Vorzeichens der Ladung des Elektrometers auf die Kontaktpotentialdifferenzen zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wurden nach der oben angegebenen Methode das π berechnet, dann das Elektrometer eine Zeitlang geladen gehalten und dann neuerlich das π bestimmt. Einige solcher Beobachtungen sind hier beispielsweise angegeben:

	Anfangswert von π in Volt	Ladung des Elektrometers in Volt	Endwert von π in Volt
14. VI.	$\pi_+ = +0{,}1$	30 Min. $V = -2{,}1$	$\pi_+ = +0{,}07$
15. VI.	$\pi_+ = +0{,}08$	30 Min. $V = -2{,}1$	$\pi_+ = +0{,}03$
	$\pi_- = -0{,}26$	30 Min. $V = +2{,}0$	$\pi_- = -0{,}21$
17. VI.	$\pi_+ = +0{,}04$	30 Min. $V = -2{,}1$	$\pi_+ = +0{,}02$
	$\pi_+ = +0{,}02$	30 Min. $V = +2{,}0$	$\pi_+ = +0{,}06$
	$\pi_- = -0{,}15$	30 Min. $V = +2{,}0$	$\pi_- = -0{,}09$
	$\pi_- = -0{,}09$	30 Min. $V = -2{,}1$	$\pi_- = -0{,}13$
20. u. 21. VI.	$\pi_+ = -0{,}01$	12 Std. $V = -2{,}1$	$\pi_+ = -0{,}05$
	$\pi_+ = -0{,}05$	30 Min. $V = +2{,}0$	$\pi_+ = +0{,}03$

Nicht nur die hier angeführten, sondern alle Beobachtungen, die ich in dieser Art anstellte, zeigen ausnahmslos folgende Gesetzmäßigkeit:

$$\frac{\text{Positive}}{\text{Negative}} \text{ Aufladung durch 30 Min. } \frac{\text{vergrößert}}{\text{verkleinert}}$$

$$\text{positive } \pi \text{ und } \frac{\text{verkleinert}}{\text{vergrößert}} \text{ negative } \pi.$$

Ob diese eigentümliche Erscheinung nur eine Eigenschaft des speziellen verwendeten Elektrometers ist und damit zusammenhängt, daß der Faden aus Quarz ist und vielleich einen Teil seines metallischen Überzuges verloren hat, oder ob sie auch bei anderen Fadenelektrometern, deren Faden ganz aus Metall ist, auftritt, oder ob Rückstandsbildungen im Dielektrikum Schuld tragen, müßte eigens untersucht werden. Eine diesbezügliche Untersuchung ist im hiesigen Institut im Gange.

Zusammenfassung.

1. An Messungen der Kapazität eines Elsterschen und Geitelschen Einfadenelektrometers mittels eines Wulfschen Kondensators unter Verwendung einer von Wulf angegebenen Methode wird gezeigt, daß man falsche Werte für die Kapazität erhält, und zwar bei positiver Aufladung andere als bei negativer, wenn das Elektrometer so empfindlich ist, daß die zur Messung verwendete Spannung nur einige Volt beträgt.

2. Es wird gezeigt, daß bei dieser Methode etwa vorhandene Kontaktpotentialdifferenzen von wesentlichem Einfluß auf das Messungsresultat sein müssen und daß einwandfreie Kapazitätsmessungen mit empfindlichem Elektrometer nur durchgeführt werden können, wenn diese Kontaktpotentialdifferenzen ermittelt und in Rechnung gezogen werden können.

3. Es wird sehr wahrscheinlich gemacht, daß diese Kontaktpotentialdifferenzen variabel (wenigstens bei dem verwendeten Elektrometer) sind, und durch die Ladung des Elektrometers selbst verändert werden. Wenn dies richtig ist, können überhaupt keine genauen Kapazitätsmessungen nach dieser Methode mit empfindlichen Elektrometern angestellt werden.

4. Als Folgerung ergibt sich, daß auch bei allen anderen Methoden der Kapazitätsmessung, bei denen theoretisch die Kontaktpotentialdifferenzen eine Rolle spielen, große Vorsicht am Platze ist, wenn mit empfindlichen Elektrometern gearbeitet wird. Wird die Kontaktpotentialdifferenz nicht in Rechnung gezogen, oder läßt sich dies nicht tun, so kann man sehr erhebliche Fehler (unter Umständen 100 Proz. und mehr) bei der Kapazitätsmessung begehen und zwar nicht nur bei kleinen Kapazitäten.

5. Die Harmssche Methode der Kapazitätsbestimmung durch Aufladung mittels Influenzierung ist frei von den Einflüssen etwa vorhandener Kontaktpotentialdifferenzen.

Diese Arbeit wurde zum Teil mit Mitteln durchgeführt, welche die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft meinem Lehrer, Professor Dr. H. Benndorf zur Verfügung gestellt hat, wofür ich hier meinen besonderen Dank aussprechen möchte.

Graz, abgeschlossen August 1932.

(Eingegangen 8. Februar 1933.)

Untersuchungen über den inneren lichtelektrischen Effekt an Metallen.

Von Rudolf Schulze.

(Institut für Strahlenforschung.)

Einleitung.

Die zwei Erscheinungsformen des lichtelektrischen Effektes, der „äußere" und der „innere", werden trotz aller Erkenntnisse auf dem Gebiete der Photochemie und Lumineszenzerscheinungen noch oft als völlig getrennt zu betrachtende Naturerscheinungen gedeutet. Gegen die Anschauung, daß beide Effekte auf gleichen Grundvorgängen beruhen, spricht die Tatsache, daß der „äußere" lichtelektrische Effekt bisher fast nur an Metallen und der „innere" nur an hoch isolierenden Kristallen gemessen worden ist.

Dem ist entgegenzuhalten, daß der „äußere" lichtelektrische Effekt ebenso an allen bisher untersuchten Nichtleitern gefunden werden konnte[1–7]). Daß diese Untersuchungen zahlenmäßig stark hinter den an Metallen ausgeführten zurückstehen, liegt lediglich in der Art des Meßverfahrens begründet. Das durch Licht ausgelöste und aus der Oberfläche tretende Elektron muß durch freie Leitungselektronen sofort wieder ersetzt werden, um eine das Elektron wieder zurückziehende positive Aufladung zu vermeiden. Dies kann in den gut leitenden Metallen weit besser geschehen als in den Isolatoren.

Ebenso konnte der innere lichtelektrische Effekt neuerdings an verhältnismäßig guten Leitern durch Belichtung mit Wechsellicht gefunden werden. Doch fehlte bisher als letztes Glied im Beweis die Auffindung des inneren lichtelektrischen Effektes in Metallen[8]). Die Schwierigkeit, die dieser Entdeckung bisher immer entgegenstand, war die Größe des Leitungsstromes. Der durch ein angelegtes Feld erzwungene Eigenstrom ist wegen des geringen Ohmschen Widerstandes der Metalle um viele Größenordnungen stärker als der lichtelektrisch ausgelöste zusätzliche Elektronenstrom. Der Verfasser versuchte diesem Problem dadurch näherzukommen, daß er zur Unterstützung Metall in äußerst dünner Schicht verwendet. Dann mußte durch den hohen Ohmschen Widerstand, der im Querschnitt der Schicht begründet liegt, der Wert des Leitungsstromes – hier immer Ohmscher Strom genannt – in oder unter der Größe des lichtelektrisch ausgelösten inneren Elektronenstromes liegen.

Versuchsausführung (1. Teil).

Der Versuch gelangte in Anlehnung an die Pohl-Gudden-Messungen[1]) in der Weise zur Ausführung, daß eine Metallschicht unter senkrechtem Einfall des Lichtes bestrahlt und die Erhöhung des Stromes gemessen wurde.

Als Lichtquelle diente ein Quarzquecksilberbrenner und als Meßinstrument ein Lutz-Edelmann-Elektrometer. Zur Messung gelangten Magnesium- und Goldschichten auf Glas oder Bernstein, die durch Verdampfen der Metalle im Hochvakuum gewonnen worden waren.

An allen der zur Untersuchung gebrachten 10 mm breiten und 150 mm langen Schichten, deren Ohmscher Widerstand zwischen 10^{13} und 10^{10} Ohm lag, konnte eine Erhöhung des Stromes durch Belichtung gefunden werden, die als innerer lichtelektrischer Effekt zu deuten war.

Gemessen wurden die Abhängigkeiten dieses Effektes von der Lichtintensität, vom angelegten Feld (Sättigungsstrom), von der Wellenlänge und von der Polarisationsrichtung des auslösenden Lichtes. Diese vier Untersuchungen sollten die Gewißheit festigen, daß eine innere lichtelektrische Auslösung vorliegt. Die Ergebnisse waren folgende: Die Erhöhung des Stromes durch Belichtung geschieht genau proportional zur Größe der einfallenden Lichtenergie. Die Änderung der einfallenden Lichtmenge konnte durch einen rotierenden Sektor und durch Entfernen der Lichtquelle in weiten Grenzen durchgeführt werden. Durch Vergrößern des angelegten Feldes wird ein Sättigungsstrom erreicht, wie es in Fig. 1 für eine Goldschicht von $1{,}8 \times 10^{11}$ Ohm

Fig. 1. Stromspannungskurven des inneren Effektes (Lichteinfall 0°) und des Effektes bei Schrägeinfall des Lichtes (+ 60° und – 60°).

1) Göthel (Phosphor), Ann. d. Phys. **9**, 865, 1931.
2) Stotelow (Anilinfarben), C. r. **106**, 1593, 1888.
3) Hughes (Anthrazen), Phil. Mag. **24**, 387, 1912.
4) Kelly (Schwefel, Schellack, Paraffin), Phys. Rev. **16**, 260, 1920.
5) Obolensky (Wasser), Ann. d. Phys. **39**, 961, 1912.
6) Görlich (Wasser), Ann. d. Phys. **13**, 831, 1932.
7) F. C. Toy (*AgCl*, *AgBr*, *AgJ*, Ag_2S), Phil. Mag. **3**, 482, 1927.
8) Majorana, Physik. Zeitschr. **33**, 947, 1932, fand eine Lichtbeeinflussung des elektrischen Metallwiderstandes. Da sie aber als eine Widerstandsvergrößerung durch Belichtung gedeutet werden muß, stellt sie wohl kaum einen „lichtelektrischen" Effekt dar.

1) B. Gudden, Lichtel. Erscheinungen, S. 142, 1928.

– abzüglich des Ohmschen Stromes – graphisch dargestellt wird. Die angelegte Feldstärke bewegte sich in den Grenzen von 0,2–1050 Volt an den Enden der Schicht. Zur Auffindung der Wellenlängenabhängigkeit konnten bisher nur Tastversuche mit Filtern unternommen werden, da die Energie von Monochromatorlicht (Monochromatorapertur 1 : 2,5) leider einen zu kleinen Effekt auslöst und die Metallschicht wegen ihrer Dünne höchstens 1 Proz. der auffallenden Energie absorbiert. Die Abhängigkeit an Gold wurde in der Weise geprüft, daß in den Lichtstrahl der Quecksilberlampe zunächst eine Glasplatte von 1 mm Dicke (Effekt = 0), und danach ein UG 2-Filter von 4 mm Dicke (Effekt = 0) gebracht wurden. Eine Quarzplatte von 4 mm Dicke beeinflußte den Effekt in keiner Weise. Aus diesem vorläufigen Versuch muß auf eine bevorzugte Wirkung der Wellenlängen von 185–265 mμ geschlossen werden.

Ein Einfluß der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes konnte nicht festgestellt werden. Das durch einen Quarzkondensor parallel gerichtete Licht einer Quarzquecksilberlampe fiel durch ein drehbares Glan-Prisma[1]) auf die Metallschicht (s. Fig. 2). Die Größe der beschrie-

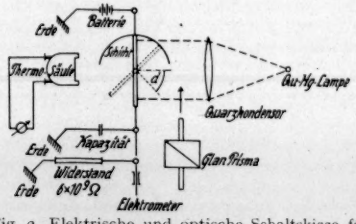


Fig. 2. Elektrische und optische Schaltskizze für die Messungen des inneren und des durch Schrägeinfall des Lichtes bewirkten Effektes.

benen Effekte ist aus der Tabelle I und den Fig. 3 und 4 bei der Winkelstellung 0° zu ersehen.

Alle diese gefundenen Tatsachen weisen auf eine Elektronenablösung durch Licht im Innern des Metalles hin. Noch weit stärker wird diese Annahme durch die folgenden Versuche gestützt.

Einleitung (2. Teil).

Außer der äußeren und inneren lichtelektrischen Wirkung konnte in letzter Zeit noch eine dritte von Dember[2]) entdeckt und beschrieben werden (der sog. Sperrschichtphotoeffekt soll hier nicht mit in die Betrachtung gezogen werden).

An Kupferoxydul war bisher der Austritt von Elektronen aus der Oberfläche[1]) und die Erhöhung der Leitfähigkeit durch innere Loslösung von Elektronen[2]) – beides bei Belichtung – gefunden worden. Dember gelang es, nun noch als dritte Lichteinwirkungserscheinung die Ausbildung einer elektromotorischen Kraft im Innern von Kupferoxydulkristallen festzustellen. Die elektromotorische Kraft war so gerichtet, als ob die Elektronen in Richtung des Lichtes getrieben würden. Derselbe Effekt konnte bisher an anderen Kristallen reproduziert werden. Die Entstehung dieser elektromotorischen Kraft kann nur durch Ablösung von Elektronen im Innern der Kristalle erklärt werden. Der Nachweis dieser elektromotorischen Kraft war bisher aus meßmethodischen Gründen nur an Kristallen möglich, weil zur Ausbildung einer Elektronenanhäufung hoher Ohmscher Widerstand selbstverständliche Voraussetzung ist.

Nach der oben geschilderten Auffindung des inneren lichtelektrischen Effektes an Metallen mußte es unerklärlich erscheinen, wenn dieser „Kristallphotoeffekt" nicht auch an Metallen sich nachweisen ließe. Die oben beschriebenen Metallschichten mußten also auch zu diesem Nachweis herangezogen werden können. Erforderlich war nur, sie gegen die Lichteinfallsrichtung zu drehen und die Erhöhung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Lichteinfallswinkel zu bestimmen. Die Anordnung und Schaltung zur Strommessung erklärt die Fig. 2. Es soll hier im voraus bemerkt werden, daß die Untersuchung dünner Metallhäutchen wegen der Unkenntnis ihrer inneren Struktur nicht unbedingt berechtigt, aus ihr Schlüsse auf das Verhalten des kompakten Metalles zu ziehen. Ebenso soll vermieden werden, zwingende Rückschlüsse auf die Demberschen Versuche an Kristallen zu ziehen.

Versuchsausführung (2. Teil).

Die Versuche wurden wieder mit einem angelegten Feld ausgeführt[3]). Dabei mußte sich das Auftreten einer Art Dember-Effektes dahin äußern, daß der durch den inneren lichtelektrischen Effekt ausgelöste Strom noch weiter vergrößert wurde, wenn das Licht in Richtung

1) Glan-Prisma (Bauart Halle) ist für ultraviolettes Licht durchlässig.

2) H. Dember, Physik. Zeitschr. **32**, 554 u. 856, 1931.

1) Fleischmann, Ann. d. Phys. **5**, 73, 1930.

2) Schönwald, Ann. d. Phys. **15**, 395, 1932.

3) Das angelegte Feld wurde zwischen 0,2 und 1050 Volt variiert. Beim Arbeiten ohne Feld traten (im Gegensatz zu den Versuchen mit kleinsten Feldern [0,2 Volt]) eigenartige Schwankungen auf, die weit außerhalb des Meßfehlers lagen und bei der Winkelstellung $\alpha = 45°$ am größten waren.

der durch das angelegte Feld wandernden Elektronen in das Metall einfiel. Eine Verkleinerung des inneren lichtelektrischen Effektes mußte eintreten, wenn das Licht in umgekehrter Richtung das Metall durchsetzte. Das gefundene Ergebnis entsprach diesem tatsächlich. Bezeichnet man die Wanderungsrichtung der durch das angelegte Feld bewegten Elektronen als positiv, so hat ein in positiver Richtung einfallender Lichtstrahl eine bedeutende Vergrößerung und ein in negativer Richtung einfallender Lichtstrahl eine merkliche Verkleinerung des Effektes zur Folge. Diesen Tatbestand erhellen nachfolgende Tabellen und Figuren.

Tabelle I.

Ergebnisse der Messungen des inneren lichtelektrischen Effektes bei senkrechtem Einfall (Stellung 0°) und bei Schrägeinfall des Lichtes in Prozenten des Ohmschen Stromes und in absoluten Amperezahlen. Magnesiumschicht von 5×10^{12} Ohm. Angelegtes Feld + und — 10 Volt, + und — 450 Volt. (Glaswiderstand: 6×10^{13} Ohm.)

Angelegtes Feld	+ 10 Volt		— 10 Volt		+ 450 Volt		— 450 Volt	
α°	Prozente des Ohmschen Stromes	I (Amp.) $\times 10^{12}$	Prozente des Ohmschen Stromes	I (Amp.) $\times 10^{12}$	Prozente des Ohmschen Stromes	I (Amp.) $\times 10^{10}$	Prozente des Ohmschen Stromes	I (Amp.) $\times 10^{10}$
— 89	108	2,16	103	2,06	136	1,24		
— 80	147	2,94	114	2,28	214	1,93	146	1,31
— 70	230	4,60	114	2,28			168	1,51
— 60	330	6,60	119	2,38	252	2,27	189	1,70
— 50	392	7,84	123	2,46			196	1,76
— 40	378	7,56	124	2,48	248	2,24	199	1,79
— 30	285	4,70	127	2,54			213	1,92
— 20	202	4,04	133	2,66	245	2,21	220	1,98
— 10	162	3,24	135	2,77			231	2,08
0	144	2,88	145	2,90	234	2,10	234	2,10
+ 10	134	2,68	158	3,16			241	2,17
+ 20	128	2,56	210	4,20	213	1,92	247	2,22
+ 30	132	2,64	302	6,04			249	2,23
+ 40	130	2,60	353	7,06	201	1,81	251	2,26
+ 50	124	2,48	411	8,22			249	2,23
+ 60	119	2,38	328	6,56	190	1,71	247	2,22
+ 70	107	2,14	216	4,32			235	2,11
+ 80	107	2,14	138	2,76	138	1,24	209	1,89
+ 89	104	2,08	105	2,10	100	0,9	117	1,05
Ohmscher Strom..	100	2,00	100	2,00	100	0,9	100	0,9

Der Wert der Lichtwirkung allein ergibt sich, wenn von der Rubrik I (Amp.) der Wert des Ohmschen Stromes abgezogen wird.

Tabelle I und Fig. 3 berichten von den Messungen an einer Magnesiumschicht von 5×10^{12} Ohm und Fig. 4 von dem Versuch an einer

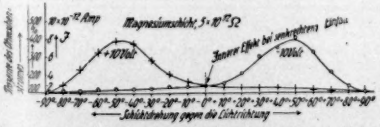


Fig. 3. Graphische Darstellung des inneren lichtelektrischen Effektes bei senkrechtem Einfall (Stellung 0°) und bei Schrägeinfall des Lichtes in Prozenten des Ohmschen Stromes und in absoluten Amperezahlen. Magnesiumschicht $5 \times 10^{12}\ \Omega$. Angelegte Feldstärke + 10 Volt und — 10 Volt.

Goldschicht von $1{,}8 \times 10^{11}$ Ohm. Die Ausbildung der Maxima bei $\pm 45°$ Neigung wird durch die Größe des zur Wirkung kommenden Lichtbündels bestimmt, das mit größer werdenden α proportional der Funktion „cos α" ab-

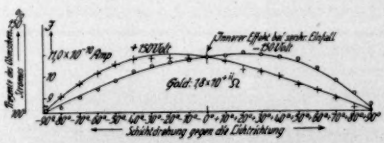


Fig. 4. Graphische Darstellung des inneren lichtelektrischen Effektes bei senkrechtem (Stellung 0°) und Schrägeinfall des Lichtes in Prozenten des Ohmschen Stromes und in absoluten Amperezahlen. Goldschicht $1{,}8 \times 10^{11}\ \Omega$. Angelegte Feldstärke + 150 Volt und — 150 Volt.

nimmt. Da sich der Absorptionsweg der Lichtes in der Schicht nach 1/cos α mit wachsendem α vergrößern würde, der innere Aufbau aber wegen

der Dünne schwer zu definieren ist, ist von einer zahlenmäßigen Umrechnung der Meßergebnisse nach diesen Gesichtspunkten abgesehen worden. Zu dieser Anschauung zwingt schon die Tatsache, daß es bei solchen Schichten wegen des Einflusses der Unterlage kaum möglich ist, das absorbierte Licht zahlenmäßig zu bestimmen. Außerdem ist die Größe der Absorption deshalb schwer meßbar, weil sie bei 0,5–1 Proz. des einfallenden Lichtes liegt, wie nach dem hohen Widerstand aus früheren Arbeiten[1,2]) geschlossen werden kann. Dasselbe gilt für das reflektierte Licht. Dies soll deshalb hier besonders erwähnt werden, weil damit feststeht, daß die Reflexion durch ihre Kleinheit den Gang des Ergebnisses kaum beeinflussen kann.

Von einer Diskussion dieses lichtelektrischen Vorganges soll vorderhand Abstand genommen werden.

Zur vollständigen Aufklärung dieser Erscheinungen müßten diese Versuche in das Vakuum übertragen werden. Es wäre dabei unerläßlich, wesentlich stärkere und besonders freischwebende Folien in Abhängigkeit von der Schichtdicke zur Untersuchung zu bringen. Durch Belichtung mit Wechsellicht und Aussiebung des entstehenden lichtelektrisch ausgelösten Wechselstromes ließe sich der Versuch einfach durchführen. Diese Gedankengänge sollen baldigst zur Ausführung kommen.

Bisher konnten noch Versuche angestellt werden, die die Klärung des Einflusses der Lichtintensität, der Größe des angelegten Feldes, der Wellenlänge des auslösenden Lichtes und der Schwingungsrichtung polarisierten Lichtes zur Aufgabe hatten. Der Effekt verläuft ebenso proportional der Lichtintensität und erreicht ebenso eine Sättigung (Fig. 1 [S. 381] für zwei Winkelstellungen) wie der beschriebene innere lichtelektrische Effekt. Da außerdem auch die Wellenlängenabhängigkeit die gleiche war, konnte daraus geschlossen werden, daß zwischen dem inneren und dem winkelabhängigen Effekt ein fester Zusammenhang besteht. Bei der Bestimmung des Polarisationseinflusses war besonders die verschiedene Reflexion der beiden Polarisationsrichtungen zu beachten. Dies geschah auf folgende Weise. Das durch einen Quarzkondensor parallel gerichtete Licht einer Quarzquecksilberlampe fiel auf eine Thermosäule zur Bestimmung der Intensitätsunterschiede beider Schwingungsrichtungen. Nach Ersetzen der Thermosäule durch die Schicht wurde der Effekt nicht nur in Abhängigkeit von der Stellung des Nikolschen Prisma bestimmt, sondern auch von der Stellung der Schicht zum Strahlengang. Und zwar wurde die Schicht um den früher definierten Winkel α gedreht und außerdem zur Vermeidung des oben beschriebenen Reflexionsfehlers um die Achse des auffallenden Lichtstrahles. Es wurde damit erreicht, daß einmal der Vektor $\mathfrak{E}_{0°}$ (Stellung des Nikols 0°) $\parallel$, der Vektor $\mathfrak{E}_{90°} \perp$ und das andere Mal $\mathfrak{E}_{0°} \perp$ und $\mathfrak{E}_{90°} \parallel$ zur Einfallsebene stand. Es konnte innerhalb der Meßgenauigkeit der durch die Polarisierung stark geschwächten Lichtintensität kein Einfluß der Polarisationsrichtung festgestellt werden.

Zur weiteren Klärung der Frage, ob es sich bei der besonderen Erhöhung des Stromes durch Schrägeinfall des Lichtes um eine Vergrößerung des primären Auslösungsvorganges beim inneren lichtelektrischen Effekt oder um eine zusätzliche Wirkung auf die zu gleicher Zeit vorhandenen freien Leitungselektronen handelt, wurden noch zwei weitere Versuche angestellt.

Bei Belichtung einer Schicht aus zwei verschiedenen Richtungen müßte die Summe beider Einzelwirkungen gleich dem Gesamteffekt sein, wenn die Elektronenauslösung durch das Licht beidemal auf demselben Primäreffekt beruht. Um die Koinzidenz des Vorganges zu sichern, wurde das Licht einer Quarzquecksilberlampe einerseits der Schicht direkt und gleichzeitig andererseits durch eine total reflektierendes Prisma zugeführt. Das Prisma war schwenkbar angeordnet, um die Schicht unter verschiedenem Winkel bestrahlen zu können (Fig. 5a).

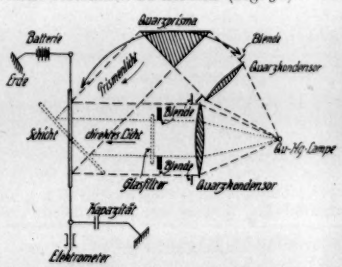


Fig. 5a. Optische Schaltskizze für den gleichzeitigen Einfall zweier verschieden gerichteter Lichtenergien auf eine Magnesiumschicht.

Fig. 5b. Optische Schaltskizze für den gleichzeitigen Einfall einer ungefilterten und einer gefilterten Strahlung (punktiert in Fig. 5a).

Das Ergebnis ist in der Tabelle II zu finden. Gemessen wurde wieder an der Magnesiumschicht von 5×10^{12} Ohm. Es zeigt sich eine klare Summation und es muß auf Gleichheit des Lichtauslösungsvorganges geschlossen werden.

Zur Unterstützung dieses Befundes wurde noch der zweite Versuch zur Ausführung gebracht.

1) L. Hamburger, Ann. d. Phys. **10**, 649, 802, 905, 1931; **11**, 40, 1931.
2) R. Schulze, Physik. Zeitschr. **34**, 24, 1933.

Tabelle II.

Ergebnisse der Messungen des inneren lichtelektrischen Effektes bei Einfall zweier verschieden gerichteter Lichtenergien auf eine Magnesiumschicht von 5×10^{12} Ohm (Ohmscher Strom gleich 1 gesetzt).

		Direktes Licht	Prismenlicht		Summe beider
		1,11	20°	0,78	1,87
		1,11	30°	0,80	1,90
+450 Volt	90°	1,11	40°	0,83	1,95
		1,11	50°	0,81	1,91
		1,11	60°	0,76	1,86
		1,11	70°	0,65	1,78
		0,63	20°	1,05	1,70
		0,63	30°	1,83	2,50
+10 Volt	90°	0,63	40°	2,05	3,20
		0,63	50°	2,89	3,51
		0,63	60°	2,30	2,90
		0,63	70°	1,35	1,96

Wie oben beschrieben, vermag ein durch Glas gefiltertes Licht die hier erörterten Effekte nicht hervorzurufen. Läßt man nun ein ungefiltertes Licht senkrecht einfallen und damit den inneren lichtelektrischen Effekt auslösen, so müßte ein zusätzliches, schräg einfallendes gefiltertes Licht den Effekt des senkrecht einfallenden erhöhen, wenn es nur den normalen inneren Effekt irgendwie unterstützt und nicht selbst einen primären Elektronenauslösungsvorgang bewirkt. Fig. 5b soll den optischen Aufbau verdeutlichen. Die Lichtführung war dieselbe wie bei dem ersten Versuch. Nur konnte sie zur Energiegewinnung wesentlich gedrängter gehalten werden, da das Prisma nicht geschwenkt zu werden brauchte. Der Gang der Messung war folgender: Es wurde 1. der Effekt bei senkrecht einfallendem ungefiltertem Licht, 2. der Effekt bei schräg einfallendem ungefiltertem Licht, 3. der Effekt bei schräg einfallendem gefiltertem Licht, 4. der Effekt bei gleichzeitigem Einfall des senkrecht einfallenden ungefilterten und schräg einfallenden ungefilterten Lichtes und 5. der Effekt bei gleichzeitigem Einfall des senkrecht einfallenden ungefilterten und des schräg einfallenden gefilterten Lichtes gemessen.

Die Tabelle III stellt die Meßergebnisse dieser Versuchsreihe dar. Die angegebenen Resultate lassen deutlich erkennen, daß das gefilterte Licht keinen zusätzlichen Einfluß auf den inneren lichtelektrischen Effekt ausübt. Daraus muß wieder geschlossen werden: der normale innere

Tabelle III.

Ergebnisse der Messungen an einer Goldschicht von $1{,}8 \times 10^{11}$ Ohm bei gleichzeitigem Einfall einer ungefilterten und einer gefilterten Strahlung. Die angegebenen Werte geben den durch das Licht ausgelösten zusätzlichen Strom in Prozenten des Ohmschen Stromes wieder.

Angelegtes Feld: — 1050 Volt.

Direktes Licht	0° = 46	+45° = 42	+45° (Glasfilter) = 00		
Prismenlicht .	−45° = 14	0° = 28	0°	= 28	
Summe beider	= 59	= 71		= 28	

Angelegtes Feld: — 150 Volt.

Direktes Licht	0° = 22	+45° = 21	+45° (Glasfilter) = 00		
Prismenlicht .	−45° = 04	0° = 14	0°	= 14	
Summe beider	= 26	= 14		= 14	

und der hier neu gefundene, durch Schrägeinfall des Lichtes bewirkte Effekt beruhen auf denselben Grundvorgängen.

Zusammenfassung.

Es wurde versucht, ein Zwischenglied zwischen dem „äußeren" und „inneren" lichtelektrischen Effekt zu finden, indem an Metallen der innere lichtelektrische Effekt gemessen wurde. Gegen die Anschauung, daß der äußere und der innere Effekt auf gleichen Grundvorgängen beruhen, sprach bis heute die Tatsache, daß der äußere bisher fast nur an Metallen und der innere fast nur an hochisolierenden Kristallen gemessen worden ist.

Um den inneren Effekt an Metallen auffinden zu können, wurde dieses in äußerst dünner Form zur Messung gebracht.

Außerdem wurde der Einfluß der Lichteinfallsrichtung (analog zum Kristallphotoeffekt nach Dember) untersucht und gefunden, daß eine Erhöhung des vom Licht ausgelösten Elektronenstromes in Richtung des Lichtes stattfindet.

Diese Arbeit wurde im Institut für Strahlenforschung an der Universität Berlin ausgeführt. Es soll nicht versäumt werden, dem Direktor dieses Institutes, Herrn Prof. Dr. Friedrich, für seine Unterstützung und seinen steten Rat zu danken. Ebenso gebührt Herrn Prof. von Laue für sein förderndes Interesse wie der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft geziemender Dank.

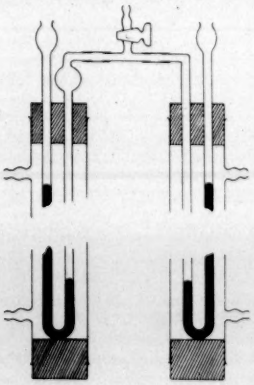
(Eingegangen 9. März 1933.)

Notiz zur Messung des absoluten thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Flüssigkeiten.

Von Josef Zahradníček.

Der absolute thermische Ausdehnungskoeffizient von Quecksilber und Wasser wird nach dem von Dulong und Petit angegebenen Verfahren der kommunizierenden Röhren gemessen. Diese Methode verlangt zur genauen Ausführung umfangreiche Apparate[1]). Bequem als einfacher Vorlesungsversuch lassen sich diese Messungen in folgender Versuchsanordnung ausführen:

Zwei etwa 50 cm lange, 5–6 mm lichtweite und eng neben einander gebogene U-Röhren sind in zwei Temperaturbädern eingebaut (Figur). Diese Bäder bestehen aus zwei Röhren, die etwa 50 cm lang sind, einen Durchmesser von 4–5 cm haben und an den Enden mit seitlichen Ansätzen



versehen sind, die für Zufuhr bzw. Abfluß von Wasser bzw. Wasserdampf dienen. Die beiden U-Röhren sind teilweise mit der gemessenen Flüssigkeit gefüllt und durch ein T-Stück miteinander mittels Kautschukschlauchs verbunden. Das T-Stück ist mit einem Hahn versehen, um in den U-Röhren die anfängliche Druckdifferenz mittels einer kleinen Kompressionspumpe einstellen zu können.

Bei gleicher Temperatur in den beiden U-Röhren sind die Höhendifferenzen in beiden Schenkeln gleich; bei der Temperaturdifferenz von ΔT °C sind die (mittels eines Kathetometers) gemessenen Höhendifferenzen h_0, h_1. Es gilt dann für den Ausdehnungskoeffizienten die Beziehung

$$\beta = \frac{1}{h_0} \cdot \frac{h_1 - h_0}{T_1 - T_0}.$$

Als Mittel aus fünf Messungen wurden für Quecksilber folgende Werte gefunden[1]):

$T_0 = T_1 = 7{,}2$ °C, $\Delta T = 0$, $h_0 = h_1 = 26{,}45_6$ cm,
$T_0 = 7{,}2$ °C, $T_1 = 99{,}8$ °C, $\Delta T = 92{,}6$ °C,
$h_0 = 29{,}27_5$, $h_1 = 29{,}77_0$ cm.

Daraus folgt

$$\beta = 1{,}82_5 \cdot 10^{-4}\ 1/\text{grad},$$

was in ziemlich guter Übereinstimmung mit den üblich angeführten Werten steht.

Der Vorzug der beschriebenen Versuchsanordnung besteht darin, daß der Apparat leicht zusammengestellt werden kann, daß das Quecksilber oder irgendwelche gemessene Flüssigkeit in der ganzen Schenkellänge gleich temperiert wird, und daß die Längen h_0, h_1 eindeutig meßbar sind.

Zusammenfassung.

Die Dulong-Petitsche Methode zur Bestimmung des absoluten thermischen Ausdehnungskoeffizienten für Quecksilber wird in der Art abgeändert, daß zwei etwa 50 cm lange, 5–6 mm weite, miteinander verbundene U-Röhren mit zugehörigen Bädern benützt werden.

1) Eine Übersicht über die Messungen des abs. therm. Ausdehnungskoeffizienten von Quecksilber und Wasser ist z. B. in W. Wien und F. Harms Handbuch der Experimentalphysik VIII/2. S. 60, Leipzig 1929 enthalten.

1) Diese Messungen hatte in unserem Institut Herr E. Keprt ausgeführt.

Brünn, Physikalisches Institut der Masaryk-Universität.

(Eingegangen 4. April 1933.)

Innere Reibung eines Gases und andere Fragen aus der Kinetischen Theorie.

Von N. Gerasimov.

1. Das Verteilungsgesetz der relativen Geschwindigkeiten.

Damit unsere Untersuchung möglichst umfassend zu gestalten sei, betrachten wir die Mischung zweier Stoffe.

Zwecks Vereinfachung nennen wir die Komponente der Geschwindigkeit in einer beliebigen Richtung einfach „Geschwindigkeit".

Wir nehmen an, daß die Mischung aus a Molekülen erster und b Molekülen zweiter Art besteht. Fassen wir aus den Molekülen erster Art eins mit einer Geschwindigkeit u ins Auge und betrachten zugleich eine Gruppe von Molekülen zweiter Art mit einer Geschwindigkeit v. Da das gegebene Molekül zu jedem anderen Molekül aus dieser Gruppe eine relative Geschwindigkeit

$$u_0 = v - u \tag{1}$$

besitzt, wird die Anzahl der Fälle, die das Entstehen von u_0 für unser Molekül begünstigt, mit der Anzahl der Moleküle der betrachtenden Gruppe zusammenfallen, die

$$b \frac{1}{\beta \sqrt{\pi}} e^{-\frac{v^2}{\beta^2}} \cdot dv \tag{2}$$

Moleküle enthält.

Wenn wir irgendeine andere Gruppe von Molekülen zweiter Art nehmen, ändern wir hiermit die Größe der relativen Geschwindigkeit u_0; da aber die Größe der Geschwindigkeit u des von uns ins Auge gefaßten Moleküls unverändert bleibt, so erhalten wir laut Gleichung (1)

$$b \frac{1}{\beta \sqrt{\pi}} e^{-\frac{(u_0+u)^2}{\beta^2}} \cdot du_0 . \tag{3}$$

Dies ist die Zahl der Fälle, die das Entstehen der relativen Geschwindigkeit u_0 des gegebenen Moleküls, das die Geschwindigkeit u besitzt, begünstigt, daher ist die Gesamtzahl der Fälle, die das Entstehen von u_0 begünstigen,

$$\frac{ab}{\alpha\beta\pi} \cdot e^{-\frac{(u_0+u)^2}{\beta^2} - \frac{u^2}{\alpha^2}} \cdot du_0 \cdot du . \tag{4}$$

Dies nach u von $+$ bis $-\infty$ bei konstantem u_0 integrierend, erhalten wir:

$$\frac{ab}{\sqrt{\pi(\alpha^2+\beta^2)}} \cdot e^{-\frac{u_0^2}{\alpha^2+\beta^2}} \cdot du_0 . \tag{5}$$

Daher ist die Wahrscheinlichkeit, daß das gegebene Paar der Moleküle die Komponente der relativen Geschwindigkeit u_0 besitzt, unabhängig von der Größe der Komponenten ihrer absoluten Geschwindigkeiten in derselben Richtung, gleich:

$$W_{u_0} = \frac{1}{\sqrt{\pi(\alpha^2+\beta^2)}} \cdot e^{-\frac{u_0^2}{\alpha^2+\beta^2}} \cdot du_0 . \tag{6}$$

Hieraus erhalten wir den Ausdruck für die mittlere relative Geschwindigkeit:

$$\bar{c}_0 = 2\sqrt{\frac{\alpha^2+\beta^2}{\pi}} . \tag{7}$$

Für den Fall, wo $\alpha = \beta$, d. h. wo das Gas aus einem einzigen Stoff besteht, erhalten wir:

$$\bar{c}_0 = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{2} = \bar{c} \cdot \sqrt{2} , \tag{7a}$$

was mit der Maxwellschen Ableitung übereinstimmt.

2. Innere Reibung des Gases.

L. Schames hat als erster gezeigt[1]), daß sich die funktionelle Abhängigkeit der inneren Reibung des Gases von dessen Temperatur mathematisch erfassen läßt, wenn man von der Vorstellung des Moleküls als absolut elastische, feste Kugel absieht. Die analytische Begründung ist jedoch bei L. Schames in zu vereinfachter Form erfolgt.

Die folgende Abhandlung soll ein Versuch einer genauen mathematischen Erfassung dieses Problemes darstellen.

Gegeben sind zwei Moleküle, deren Massen wir durch m und Geschwindigkeitskomponenten (in Richtung AB) durch v und u bezeichnen. Der Schwerpunkt o dieses Systems bewegt sich in derselben Richtung mit einer Geschwindigkeit

$$w = \tfrac{1}{2}(v+u). \tag{8}$$

Nehmen wir den Punkt o als Ursprung der Koordinaten und schreiben wir bezüglich dieses Punktes die Energiegleichung

$$\Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta\varphi = 0, \tag{9}$$

wo E_1 und E_2 — kinetische Energien des Moleküls und φ die potentiale Energie des Systems sind. Hieraus folgt

$$\Delta E \leqq \frac{\Delta u_0^2 m}{8} \tag{10}$$

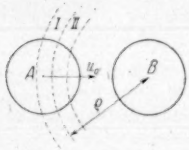
und

$$\frac{\Delta u_0^2 m}{4} = -\Delta\varphi , \tag{11}$$

wo u_0 die relative Geschwindigkeitskomponente der Moleküle ist.

1) Léon Schames, Physikal. Zeitsch. **29**, 91, 1928.

Betrachten wir nun alle Moleküle des Gases, die gleich weit voneinander sind und zwischen denen abstoßende Kräfte wirken.



Von den in der Zone 1 befindlichen Molekülen können nur die in die Zone 2 eindringen, deren relative Geschwindigkeitskomponente der Bedingung

$$u_0 \geq \sqrt{\frac{4\,\Delta\varphi}{m}} = a \qquad (12)$$

entspricht.

Da die Potentialdifferenz zwischen den Zonen gleich $\Delta\varphi$ ist, wird der Molekülstrom, dessen relative Geschwindigkeitskomponenten unter dieser Grenze liegen, zurückgestoßen, ohne daß er die Grenze 2 erreicht. Falls die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit der Zone 1 n_1 ist, so wird dieser Fluß

$$\frac{n_1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^a e^{-\frac{u_0^2}{2\alpha^2}} \cdot u_0 \cdot du_0 = \frac{n_1}{4}\bar{c}_0 \frac{\Delta\varphi}{kT} \qquad (13)$$

gleichen.

Dem Boltzmannschen Gesetze gemäß gleicht

$$n_1 = n_0 e^{-\frac{\varphi}{kT}},$$

wobei n_0 die Anzahl der Moleküle des Gases in der Volumeneinheit ist. In Betracht ziehend, daß die Oberfläche der Zone eines Moleküls $4\pi\varrho^2$ gleicht und daß der Grenzwert $\Delta\varphi = d\varphi$, so erhalten wir einen Strom von Molekülen, der von der Oberfläche der gegebenen Zone in einer Sekunde zurückgestoßen wird, d. h. die Stoßzahl des Moleküls in einer Sekunde im Bereiche der gegebenen Zone

$$dz = n_0\pi\varrho^2\bar{c}_0 e^{-\frac{\varphi}{kT}} \cdot \frac{d\varphi}{kT}. \qquad (14)$$

Die Gesamtzahl der Stöße, die das Molekül in allen Zonen, d. h. bei Entfernungen der Molekülzentren von 0 bis ϱ_0 erhält[1]), ist

$$z = n_0\pi\bar{c}_0 d^2 e^{-\frac{\varphi_0}{kT}} \cdot I, \qquad (15)$$

wo

$$I = \int_{\substack{\delta=1\\ \varphi-\varphi_0=0}}^{\substack{\delta=0\\ \varphi-\varphi_0=\infty}} \delta^2 \cdot e^{-\frac{\varphi-\varphi_0}{kT}} \cdot d\frac{\varphi-\varphi_0}{kT} \qquad (16)$$

und

$$\delta = \frac{\varrho}{d}.$$

Hier kann man d als Durchmesser des Moleküls im Sinne von L. Schames ansehen.

Folglich ist der Reibungskoeffizient der Gase[1])

$$\eta_i = \frac{0{,}35028}{\sqrt{2}} \cdot \frac{m\bar{c}}{\pi d^2} e^{\frac{\varphi_0}{kT}} \cdot \frac{1}{I}. \qquad (17)$$

Im Falle absolut harter Moleküle, $\delta = 1$ und folglich $I = 1$, gelangen wir zur Reinganumschen Formel. Den einfachsten Wert von I erhalten wir, wenn wir annehmen, daß

$$\delta = e^{-a(\varphi-\varphi_0)}. \qquad (18)$$

In diesem Falle[2]) wird der Reibungskoeffizient durch die folgende Formel ausgedrückt

$$\eta_i = B(1 + 2akT)e^{\frac{\varphi_0}{kT}} \cdot T^{1/2}. \qquad (18a)$$

Um die Formel (18a) zu prüfen, berechnete ich den Wert der Konstanten für Helium und erhielt

$$\mathrm{Lg} \cdot B = \bar{5}{,}0048359$$

$$\mathrm{Lg} \cdot 2ak = \bar{4}{,}7475646$$

$$\mathrm{Lg}\left(-\frac{\varphi_0}{k}\right) = 0{,}7396860, \quad \text{d. h.} \quad -\frac{\varphi_0}{k} = 5{,}49.$$

Zum Ausgangspunkt der Berechnungen nahm ich folgenden Temperaturen entsprechende Punkte:

$$T = 456{,}8^\circ \quad 290{,}7^\circ \text{ und } 20{,}7^\circ \text{ Abs.}$$

Mit Hilfe der obengenannten Konstanten ergibt sich laut Formel (18a)

T	Gegeben	Berechnet
170.5°	$1392 \cdot 10^{-7}$	$1400 \cdot 10^{-7}$
74.7°	$813{,}2 \cdot 10^{-7}$	$846 \cdot 10^{-7}$

Es ist von Interesse zu bemerken, daß der Wert $-\frac{\varphi_0}{k}$, ebenso wie bei L. Schames, nahezu gleich der kritischen Temperatur ist.

1) ϱ_0 ist eine Entfernung, welche dem Potential φ_0 d. h. einer Entfernung, in welcher die zwischen den Molekülen wirkende Kraft ihr Vorzeichen ändert, entspricht.

1) Nach Reinganum: Siehe K. Jellinek, Lehrbuch der phys. Chemie, Bd. II S. 282. Stuttgart 1915.

2) Allerdings ist die potentielle Funktion, die L. Schames in der oben zitierten Arbeit gibt, wahrscheinlich bedeutend näher der Wirklichkeit, doch erhält man das Integral I nur in Form einer Reihe.

Reval (Estland), Januar 1933.

(Eingegangen 17. Februar 1933.)

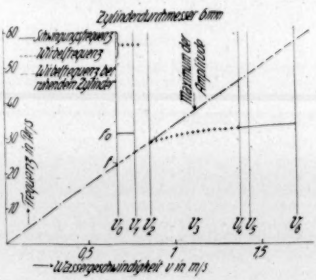
Mechanische Schwingungen von Hochspannungsfreileitungen.

Erwiderung auf die Bemerkungen von J. Grunow[1]) zu meiner Arbeit obigen Titels[2]).

Von H. Maass.

Mitteilung aus der Wissenschaftlichen Abteilung der Siemens-Schuckert-Werke AG., Berlin-Siemensstadt.

In meiner Arbeit „Mechanische Schwingungen von Hochspannungsfreileitungen" habe ich über Beobachtungen von Freileitungsschwingungen berichtet und angegeben, daß diese Schwingungen während 60 Proz. der gesamten Beobachtungszeit auftraten. Da nun diese Schwingungen nur bei geringen Windgeschwindigkeiten auftreten, vermutet J. Grunow, daß bei hohen Windgeschwindigkeiten überhaupt nicht beobachtet wurde und daher meine Angabe so zu verstehen ist, daß bei an sich geeigneten geringen Windgeschwindigkeiten 40 Proz. der Zeitdauer schwingungsfrei waren.



Diese Vermutung ist nicht zutreffend. Vielmehr schließt die gesamte Beobachtungszeit auch die Zeiten starker Winde ein, und die Schwingungen treten tatsächlich bei schwachen Winden, die nicht parallel zur Leitung wehen, fast ständig auf. Die von mir bei Laboratoriumsversuchen im Windkanal beobachtete Verbreiterung der Resonanzkurve durch eine Mitnahmeerscheinung erklärt diese Tatsache vollständig. Bei den fraglichen Frequenzen ist die Aufeinanderfolge der Oberwellen so dicht, daß eine Verschiebung der Resonanzfrequenzen — infolge von Seilspannungsänderungen bei Temperaturschwankungen — nicht von Bedeutung für die Häufigkeit der Schwingungen sein kann.

Die gleiche Mitnahmeerscheinung ist von P. Dupin[1]) im Wasserstrom noch ausgeprägter gefunden worden, so daß Zweifel an ihrem Auftreten nicht mehr berechtigt sind. Das Ergebnis der Frequenzmessungen von Dupin an einem Zylinder von 6 mm ⌀ ist aus der Abbildung zu ersehen. Fünf charakteristische Gebiete sind zu unterscheiden:

1. $v_0 \ldots v_1$: Einsetzen der Schwingungen bei Wassergeschwindigkeit v_0 (Wirbelfrequenz $f = 0{,}725\, f_0$); Schwingungsfrequenz konstant f_0 (Eigenfrequenz des Stabes im Wasser); Wirbelfrequenz wie bei ruhendem Zylinder.
2. $v_1 \ldots v_2$: Übergangsgebiet. Schwingungsfrequenz unbestimmt; Wirbelfrequenz wie bei ruhendem Zylinder.
3. $v_2 \ldots v_4$: Schwingungsfrequenz und Wirbelfrequenz übereinstimmend, schwach zunehmend. Bei v_3 (Maximum der Amplitude) Frequenzen gleich f_0.
4. $v_4 \ldots v_5$: Übergangsgebiet. Schwingungsfrequenz schwach zunehmend; Wirbelfrequenz unbestimmt.
5. $v_5 \ldots v_6$: Schwingungsfrequenz weiter schwach zunehmend (ungefähr bis zur Eigenfrequenz des Stabes in Luft); Wirbelfrequenz wie bei ruhendem Zylinder.

Die Angabe von A. Schmauss[2]), die Grunow anzieht, daß geeignete Windverhältnisse und starke Temperaturschwankungen zum lauten Tönen von Telegraphenleitungen zusammentreffen müssen, ist also nicht durch Verschiebung der Resonanzfrequenzen bei Zugspannungsänderungen im Draht erklärlich. Hingegen wird folgende Annahme von Schmauss zutreffen: „Bei innerer Unruhe des Windes kommt das Resonanztönen schwerer zustande als bei völlig homogener Strömung." Eine gute Homogenität der Windströmung ist vielleicht bei niedrigen Temperaturen häufiger vorhanden als bei hohen. Dies würde nämlich in Einklang stehen mit dem von mir neuerlich geschilderten Auftreten von starken Schwingungen im Winter[3]) und auch

1) Physik. Zeitschr. **33**, 585—587, 1932.
2) Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern **10**, 153, 1931.

1) P. Dupin, Sur la vibration des tiges cylindriques dans l'eau sous l'influence des tourbillons alternés. Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences **191**, 482—484, 1930.
2) A. Schmauss, Das Summen der Telegraphendrähte. Das Wetter, Monatsschrift für Witterungskunde **34**, 73, 1917.
3) H. Maass, Beobachtungen über das Auftreten und Versuche zur Bekämpfung der mechanischen Freileitungsschwingungen. Demnächst EJZ. **54**, 1933.

erklären, daß Schmauss starkes Tönen der Telegraphenleitungen bei den niedrigsten Temperaturen feststellte. Zur Erforschung der inneren Eigenschaften des Windes dürften somit die Freileitungsschwingungen und das Singen der Telegraphendrähte den Meteorologen wertvolle Anregungen geben.

Für den Hinweis auf die Untersuchungen von V. Strouhal[1]) aus dem Jahre 1878 bin ich Grunow sehr dankbar. Die Arbeit ist ein schöner Beweis für die hervorragende Beobachtungsgabe des Verfassers, so daß es verdienstvoll ist, sie der Vergessenheit zu entreißen. Die Berechtigung, den Namen Kármán in Verbindung mit der Luftwirbelablösung besonders hervorzuheben, gibt die Tatsache, daß es Kármán als erstem gelang, die Stabilität der Wirbelstraße hinter Zylindern mathematisch zu erfassen. Interessant ist, daß Strouhal bereits die Mitnahmeerscheinung beobachtet hat. Ich verweise auf § 10 seiner Arbeit „Anregung der Drahttöne durch Reibungstöne". Strouhal hat nicht nur das gleichzeitige Auftreten von Draht- (also Resonanz-) und Reibungs- (also Luftwirbel-) Tönen etwas abweichender Frequenz festgestellt, sondern schreibt u. a.: „... Obertöne traten schon auf, wenn der Reibungston ihnen nur nahe kam und tönten nach, wenn derselbe ihnen schon beträchtlich vorausgeeilt war. Wenn dann zwei so stark auftretende Obertöne von höherer Ordnung waren und daher einander nahe lagen, so trat der folgende schon auf, wenn der vorhergehende noch nachtönte, und auf diese Weise ertönten sie beide gleichzeitig mit ziemlich großer Intensität nebeneinander, so daß es besonderer Aufmerksamkeit im Einhalten richtiger Drehungsgeschwindigkeit bedurfte, um nur einen von beiden durch längere Zeit zur Darstellung zu bringen. Dies war natürlich um so schwieriger, je größer die Ordnungszahl der Obertöne überhaupt gewesen, es übersprangen dann dieselben ineinander so leicht und ertönten zwei, ja selbst drei gleichzeitig, so daß unter solchen Umständen eine quantitative Beobachtung unmöglich war; gewiß ein bemerkenswertes Beispiel von Übereinanderlagerung mehrerer schon an und für sich nicht einfachster Schwingungsformen und der so entstehenden Kompliziertheit in der Schwingungsweise des Drahtes." Diese Beobachtungen entsprechen durchaus den häufig bei Freileitungsschwingungen festgestellten Schwebungserscheinungen.

1) V. Strouhal, Über eine besondere Art der Tonerregung. Wiedemanns Annalen **5**, 216, 1878.

(Eingegangen 7. März 1933.)

BESPRECHUNGEN.

M. Born, Optik. Ein Lehrbuch der Elektromagnetischen Lichttheorie. Gr.-8°. VIII u. 591 S. Mit 252 Abb. Berlin 1933. Jul. Springer. Brosch. RM 36.—, geb. RM 38.—.

Bald nach dem Erscheinen des bekannten Lehrbuchs der Optik von K. Försterling hat jetzt auch M. Born ein außerordentlich gedankentiefes Buch über diesen Zweig der Physik der Öffentlichkeit bekanntgegeben. Die Darstellung dieser modernen „Optik" von M. Born unterscheidet sich von allen älteren Werken über die Lehre vom Licht durch die klare Grenzziehung gegen andere Zweige der Physik. Born geht von dem Standpunkt aus, daß die Optik ein Spezialkapitel der Lehre vom elektromagnetischen Feld ist, wobei der Frequenzbereich der Hertzschen Wellen als besonderer Gegenstand der Maxwellschen Theorie und derjenige der besonders kurzen Wellen als zur Röntgenphysik gehörig praktisch auszuschließen sind. Auch die Optik bewegter Medien ist in einem Sonderkapitel der Physik, nämlich der Relativitätstheorie, zu behandeln. Ja, die Gesetzmäßigkeiten der Spektrallinien gehören als Gegenstand in ein selbständiges Teilgebiet der Physik, die Atomtheorie. Man wird gerade mit Rücksicht darauf, daß über die soeben hervorgehobenen Teilgebiete bereits ausgezeichnete Darstellungen von berufener Seite existieren, wohl allgemein der Bornschen Auffassung betreffs der Grenzziehung vollauf recht geben und es daher dankbar begrüßen, wenn M. Born in seiner hervorragenden Optik gerade das bringt, was ohne die Heranziehung der Quantentheorie verständlich ist. Born folgt dabei dem klassischen Lehrbuch der Optik von P. Drude, das, wie jedes echte Kunstwerk, nie veraltet, und behandelt treu seinem Vorbild den inzwischen allerdings stark vermehrten Stoff mit meisterlicher Klarheit; dabei führt er den Leser bis an die optischen Probleme heran, die der eigentlichen quantentheoretischen Atomphysik angehören.

Der Gedankengang des schönen Werkes von Born ist kurz der folgende: Einer kurzen historischen Übersicht über die Entwicklung der Optik folgen Kapitel I–IV (I. Elektromagnetische Lichttheorie für durchsichtige isotrope Körper ohne Farbenzerstreuung; II. Geometrische Optik; III. Interferenz; IV. Beugung). In ihnen werden die Gesetze der Fortpflanzung des Lichtes in homogenen isotropen durchsichtigen Körpern oder Nichtleitern, die das Licht in größeren Schichtdicken kaum absorbieren, nach der elektromagnetischen Maxwellschen Kontinuumstheorie behandelt. Kapitel V (Kristalloptik) behandelt die optischen Gesetzmäßigkeiten in Kristallen, bei denen die Voraussetzung der Isotropie nicht mehr zu Recht besteht. Kapitel VI (Metalloptik) befaßt sich mit den Erscheinungen in leitenden Medien. Während in den ersten sechs Kapiteln die Körper als Kontinua betrachtet werden, existieren viele optische

Vorgänge, die erst durch die molekulare Körnigkeit der Materie ihre Erklärung finden können. So erfährt z. B. eine ebene Welle, die aus dem Vakuum in einen durchsichtigen Körper fällt, in diesem einen Verlust oder eine Streuung; weiter werden isotrope Körper im elektrischen bzw. magnetischen Feld doppelbrechend, was mit der Ausrichtung der Molekeln im Zusammenhang steht. Diese und verwandte Erscheinungen, wo die Temperatur einen Einfluß hat oder Abweichungen von der Isotropie durch äußere Kräfte bewirkt werden, werden in Kapitel VII (Molekularoptik) einer Diskussion unterzogen. Während die Endlichkeit des Verhältnisses der Wellenlänge zum Molekulardurchmesser die optische Aktivität hervorruft, erzeugt die Endlichkeit des Verhältnisses der Frequenz des Lichtes zur Eigenfrequenz schwingender Partikel die Dispersionsphänomene. Diese in enger Verknüpfung mit der Emission und Absorption werden in dem Schlußkapitel VIII erörtert. Die Trägheit der materiellen Partikel bei mitschwingendem Lichtfeld ist die Grundlage für diesen Erscheinungskomplex.

Es ist ganz besonders zu begrüßen, daß das Bornsche durch Ideenfülle besonders ausgezeichnete Werk auch in der Angabe von Literaturstellen sehr reichhaltig ist und mit zahlreichen schönen Figuren ausgestattet ist, welche sehr zum Verständnis des Gebotenen beitragen. Das überaus inhaltreiche, an Eleganz und Klarheit der mathematischen Ableitungen kaum zu übertreffende Buch von M. Born ist eine wertvolle Bereicherung der physikalischen Literatur und kann Studierenden, Lehrern und Forschern auf das wärmste empfohlen werden. H. Falkenhagen.

H. Dörrie, Triumph der Mathematik. 8°. VII und 386 S. Mit 112 Fig. Breslau 1932. Ferd. Hirt. Geh. RM 7.—, geb. RM 9.—.

Den Inhalt dieses Buches bilden, wie der Untertitel besagt: „Hundert berühmte Probleme aus zwei Jahrtausenden mathematischer Kultur"; nebst ihren mit zahlreichen historischen Bemerkungen versehenen Lösungen. Die Probleme sind zusammengefaßt je in 1. arithmetische, 2. planimetrische, 3. stereometrische, 4. nautische und astronomische, 5. Aufgaben über Kegelschnitte und Zykloiden, 6. Extremalprobleme. Wie schon daraus zu ersehen, wendet sich das Buch einem weiteren Leserkreis zu, und dies um so mehr, als das Verständnis der Aufgaben und ihrer Lösungen außer dem Elementarsten über Grenzwerte keine Vorkenntnisse aus höherer Analysis erforderlich sind. Die verdienstliche Problemsammlung wird daher gerade von mathematischen und zugleich geschichtlich Interessierten sehr begrüßt werden. Für den Fall einer Neuauflage sei hingewiesen auf eine Lücke beim Beweise des Gaußschen Fundamentalsatzes (Existenz des Minimums stillschweigend angenommen [S. 107], während beim isoperimetrischen Problem auf eine entsprechende Lücke hingewiesen wird [S. 379]), ferner beim Beweise des Satzes von Kronecker (S. 127) (überdies ist nicht bewiesen, daß die [S. 123] adjungierte n-te Einheitswurzel selber durch Radikale über dem Grundkörper R darstellbar ist). Die Behandlung des Nadelproblems von Buffon (S. 68ff.) entspricht nicht den Anforderungen an Präzision, wie sie auch in Schriften für Anfänger an wahrscheinlichkeitstheoretische Darlegungen heutzutage gestellt werden müssen (vgl. z. B. das Lehrbuch von v. Mises). Haupt.

Kurt H. Meyer und H. Mark, Der Aufbau hochpolymerer organischer Naturstoffe. Auf Grund molekular-morphologischer Betrachtungen. 236 S. Mit 89 Figuren im Text und auf Tafeln. Leipzig 1930. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Preis geh. RM 16.—, geb. RM 18.—.

Das Buch, das aus dem Hauptlaboratorium der I. G.-Farbenindustrie hervorgegangen ist, gibt eine zusammenfassende Darstellung der Anschauungen vom Aufbau der Zellulose, des Kautschuks, von Stärke und Eiweiß. Es dürfte das erste sein, in dem die chemische Morphologie dieser Substanzen, d. h. der Zusammenhang zwischen den Ergebnissen stereochemischer Untersuchungen über die Molekülgestalt und dem mechanischen Verhalten systematisch dargestellt wird. Das makroskopische Verhalten wird durch die Vorstellungen über den kettenförmigen Bau der Moleküle der genannten Hochpolymeren anschaulich. Die physikalischen Grundlagen der röntgenographischen Untersuchungen und ihrer Auswertung sind eingehend dargestellt, ebenso wie die kolloidchemischen und chemischen Fragen, die sich in diesem Rahmen ergeben. Der Physiker, der sich aus technischen oder biologischen Gründen für die oben genannten Substanzen interessiert, oder sich mit dem besonderen Verhalten der kettenförmigen Riesenmoleküle beschäftigt, wird in dem Werk reiche Anregung und zuverlässige Belehrung finden.

M. Polanyi, Atomic Reactions. 64 S. London 1932. Williams und Norgate Ltd. sh. 6,—.

Es werden die neueren Entwicklungen der Theorie chemischer Umsetzungen, die Reaktionen zwischen Atomen ohne merkliche Trägheit und diejenigen mit Aktivierungsenergie in drei Aufsätzen übersichtlich dargestellt. Man gewinnt aus dem Heftchen einen schönen Überblick über diese Arbeiten, vor allem der Berliner Institute.

A. Weissberger.

R. Robinson, Versuch einer Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen. Übersetzt von M. Wreschner. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. 76 S. Stuttgart 1932. Ferd. Enke. RM 7.—.

Es wird eine zusammenfassende Darstellung der Arbeiten gegeben, in denen versucht wird, die Valenzvorstellungen der organischen Chemie unter Heranziehung der Erkenntnisse vom elektrischen Aufbau der Materie zur Beschreibung von Reaktionsmechanismen zu verwenden. Ohne auf die Anschauungen des Verfassers im Einzelnen einzugehen, muß man es begrüßen, daß er eine gewisse Ordnung in das reiche experimentelle Material der organischen Chemie bringt. Dadurch wird dieses zweifellos für den Physiker, der an Reaktionsmechanismen interessiert ist, besser zugänglich.

A. Weissberger.

C. P. Smyth, Dielectric Constant and Molecular Strukture. American Chemical Society Monograph Series. 214 S. Mit 31 Fig. The Chemical Catalog Co. New York 1931. Geb. $ 4.—.

Das vorliegende Buch befaßt sich, wie der Titel ja andeutet, hauptsächlich mit den Beziehungen zwischen den dielektrischen Eigenschaften einer Substanz und ihrem chemischem Bau, ein Problem, das schon seit langer Zeit das besondere Interesse der Chemiker besessen hat, und das in den letzten Jahren durch die Debyesche Dipoltheorie zu besonders aufschlußreichen Resultaten geführt hat. Dementsprechend ist das Hauptgewicht auf die Dipoltheorie und ihre Anwendungsmöglichkeiten für die Strukturbestimmung gelegt. Die theoretischen Grundlagen sind im 1. und 2. Kapitel, allerdings nur kurz und ohne tiefer begründete Ableitungen wiedergegeben, wobei auch andere mit dem Dipolmoment in Beziehung stehende Erscheinungen gestreift werden (anomale Dispersion, kess. Effekt usw.). Kapitel 3 ist ganz den experimentellen Methoden gewidmet. In den folgenden 3 Kapiteln werden die Ergebnisse der Dipolmessungen für die Strukturforschung eingehender behandelt und mit Tabellen belegt. Im 7. Kapitel wird versucht, Moment- und Valenztheorie in Beziehung zu setzen. Das 8. Kapitel behandelt die Elektronen- und Atompolarisation (Refraktion), wieder rein vom Standpunkt der Strukturchemie aus, und das letzte Kapitel ist schließlich den Assoziationserscheinungen gewidmet. Eine Momenten-Tabelle, nach Bruttoformel geordnet, schließt das Buch.

Smyth war mit einer der ersten, der die hier behandelten Probleme aufgerollt und entwickelt hat; sein Vertrautsein mit der Materie ist durch das ganze Werk hindurch zu spüren. Wie bereits das Inhaltsverzeichnis zeigt, begnügt er sich nicht mit den gesicherten Ergebnissen, sondern schneidet auch Fragen an, deren Lösung der Zukunft noch vorbehalten sind. Gerade darum vermag das Buch über eine Orientierung hinaus manche Anregung zu geben, nicht nur dem Chemiker, für den das Buch in erster Linie gedacht ist, sondern auch dem Physiker, der sich für diese Fragen interessiert und die Problemstellung des Chemikers kennen lernen möchte. H. Sack.

S. Stransky, Die Struktur der Atomkerne. Wien 1932. F. Deuticke. Preis ö. S. 5.04 (RM 3.20).

Verfasser diskutiert einige Regelmäßigkeiten im Bau des Isotopensystems und versucht dieselben in Analogie zu den stereochemischen Vorstellungen durch geometrische Anordnungen der Kernbausteine zu deuten, ohne sich jedoch genügend Rechenschaft von den Einwänden gegen eine solche Betrachtungsweise zu geben.

G. Beck.

Nachtrag zum Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1933.

Technische Hochschule Dresden. **Dember:** Experimentalphysik II, 5; Physikalisches Praktikum I, 3 und 6, II, 9; Praktikum für größere physikalische Arbeiten, ganztägig; Physikalisches Seminar, 1 g. — **Toepler:** Theoretische Physik: Mechanik (speziell Schwingungen), 2, Übungen, 1; Ausgewählte Abschnitte aus Metalloptik und Kristalloptik, 2; Hochspannungspraktikum, ausgewählte Aufgaben für Fortgeschrittene, 6; Größere physikalische Arbeiten, ganztägig; Kolloquium über Strahlenforschung (mit Wiedmann und Saupe), 1 g. — **Wiarda:** Einführung in die Mengenlehre, 3; Theorie der Wärmestrahlung, 2; Repetitorium der technischen Mechanik und Festigkeitslehre, 4. — **Wiedmann:** Korpuskularstrahlen, 1; Röntgentechnische und spektroskopische Übungen, 3 und 6; Selbständige Arbeiten, ganztägig. — **Alt:** Grundprobleme der atmosphärischen Physik, 1. — **Fleischer:** Wechselwirkungen zwischen strahlender und elektrischer Energie, 2. — **Gebhardt:** Praktisch-pädagogisches Seminar (mit Müller und Zaunick), 2 g; Geschichte des mathematisch-physikalischen Unterrichts I und II, 2; Ausgewählte Kapitel aus der Geschichte der Physik mit Lektüre geschichtlicher Werke I und II, 1. — **Goldberg:** Patenttechnische Fragen in der Photographie und Kinematographie, 1 g. — **Klughardt:** Optische Instrumentenkunde I: Fernrohre und Mikroskope, 2; Die photographischen Objektive, 1. — **Kneschke:** Mathematische Grundlagen der Atommechanik, 2, Übungen (mit Teichmann), 1 g. — **Luther:** Ausgewählte Kapitel aus der Photographie, 1 g; Photographisches Praktikum für Anfänger, 4 und 8, für Fortgeschrittene, 4 und 8; Selbständige Arbeiten, 2, 4, ganz- und halbtägig. — **Saupe:** Über die biologische Wirkung der Röntgen- und Radiumstrahlen, 1. — **Teichmann:** Experimentelle Grundlagen der Wellenmechanik, 2, Übungen (mit Kneschke), 1 g; Elektrizität in Halbleitern, 1. —

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Graz Dr. Konrad Funke für organische insbesondere pharmazeutische Chemie, an der Universität Wien Dr. Kurt Gödel für Mathematik.

Ernannt: Der Privatdozent an der Universität München Dr. Fritz Lettenmeyer zum a. o. Professor für Mathematik ebenda, Dr. Antonino Giacalone zum Dozenten für allgemeine Chemie an der Universität Palermo, Dr. R. Robinson vom University College Exeter zum Dozenten für physikalische Chemie im University College Auckland (New Zealand), das frühere Mitglied der Akademie der Wissenschaften in Berlin Professor Dr. Albert Einstein zum ord. Professor der mathematischen Physik am Collège de France in Paris.

Vom Lehramt zurück: Der ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Göttingen Dr. James Franck.

Abgelehnte Berufung: Der ord. Professor der Astronomie an der Universität Berlin Dr. August Kopff hat die in der Physik. Zeitschr. **34**, 304. 1933 gemeldete Berufung nach Heidelberg abgelehnt.

Gestorben: Der a. o. Professor für Chemie an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. Julius Schmidt, der frühere Professor der Chemie am King's College in London Dr. John Millar Thomson, der Hauptobservator an der Sternwarte in München und ord. Professor für Astronomie an der Universität daselbst Dr. Ernst Grossmann, der frühere Professor der Chemie an der Universität Basel Dr. Jules Piccard-Haltenhoff in Lausanne.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.